JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 128

1930

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt

zu Band 128

(Neue Folge)

Erstes, zweites und drittes Heft

(Oktober 1930)

Seite

R. Stollé: Über N-substituierte Oxindole und Isatine. Nach Versuchen von R. Bergdoll, M. Luther, A. Auerhahn und W. Wacker 1

Mitteilung aus dem Chem.-technolog. Institut der Universität Belgrad.

W. Brunetti: Zur Darstellung von 4-Nitro-naphthalin-1-sulfochlorid 44

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Paul Pfeiffer, Theodor Fleitmann und Rudolf Hansen: Die Stellung von Beryllium und Magnesium im periodischen System der Elemente . . . 47

Mitteilung aus dem Institut für organ. Chemie der Techn. Hochschule Dresden.

Wilhelm Steinkopf: Über aromatische Sulfofluoride. Experimentell mitbearbeitet von Paul Jaeger. (II. Mitteilung) 63

Viertes und fünftes Heft

(November 1930)

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.

Hans Th. Bucherer und Raschden Russischwili: Über die Einwirkung des Anilins und seiner Derivate auf Benzaldehyd und Brenztraubensäure . . 89

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey und Ferd. Quint: Einfache Darstellungsweise des Tetraphenylcyclo-pentadienons. Die Reaktionsfähigkeit positivierter H-Atome. (V. Mitteilung) 139

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.

Hans Waldmann: Beitrag zur Kenntnis der 2,3-Naphthalin-dicarbonsäure 150

Sechstes, siebentes und achtes Heft

(November 1930)

Mitteilung aus dem Laboratorium für Farben- und Textilchemie der Techn. Hochschule Dresden.

W. König und W. Scharrnbeck: Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Borverbindungen und der aus diesen gewinnbaren Arylquecksilbersalze 153

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der II. Moskauer Universität.

L. N. Lewin und J. Tschulkoff: Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd. (IV. Mitteilung) 171

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag.

Hanns John: Chinolinderivate, XIII. Abbau der 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure 180

Hanns John: Chinolinderivate, XIV. Derivate der Chininsäure und Xanthochinsäure 190

Hanns John: Chinolinderivate, XV. 6-Oxy-4-aminochinolin 201

Hanns John: Chinolinderivate, XVI. 6-substituierte 4-Halogenchinoline 211

Hanns John: Chinolinderivate, XVII. 6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin, 6-Methoxy-4-mercapto-chinolin, 6-Methoxy-chinolin-4-sulfosäure 218

Hanns John: Chinolinderivate, XVIII. Zur Kenntnis des Chitenins 223

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.

Ernst Bergmann und Hans Anton Wolff: Zur Kenntnis „überzähliger" Isomerer. IV. Mitteilung. Über die angeblichen Isomerien bei cyclischen Oxalsäureestern 229

Neuntes, zehntes, elftes und zwölftes Heft

(Dezember 1930)

Seite

N. Melnikow: Über Einwirkung von Trichlormethylchlorcarbonat auf Phenole 233

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Jassy.

An. Obregia und C. V. Gheorghiu: Die Einwirkung der Senföle auf Oxime 239

Erw. Schwenk und Hans Waldmann: Über 5,6-5′,6′-Dibenzo-N,N′-dihydro-1,2-1′,2′-anthrachinonazin . . 320

Autorenregister 327

Sachregister 330

Formelregister 341

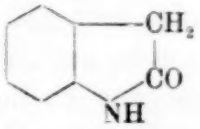
Über N-substituierte Oxindole und Isatine[1])

Von **R. Stollé**

[Nach Versuchen von **R. Bergdoll**[2]), **M. Luther**[3]), **A. Auerhahn**[4]) und **W. Wacker**[5])]

(Eingegangen am 8. Juli 1930)

Versuchsteil

Oxindol, 

10 g sorgfältig bei 110° getrocknetes Chloracetanilid[6]) wurde mit 10 g feingepulvertem Aluminiumchlorid gemischt und etwa eine Stunde bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung auf 220—225° erhitzt. Das bei vorsichtigem Zusatz von Eisstückchen zu dem abgekühlten Reaktionsgemisch sich abscheidende dunkelbraune Öl erstarrte nach mehrstündigem Stehen zu einem Krystallkuchen, der zerkleinert, mit Wasser und Salzsäure ausgewaschen und mit 300 ccm Wasser ausgekocht wurde. Das von geringen Mengen harziger Produkte getrennte Filtrat schied nach längerem Stehen feine glänzende Nadeln von Oxindol ab, die, nochmals aus Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure umkrystallisiert, den Schmp. 127° und die Eigenschaften, wie im Schrifttum angegeben, zeigten. Ausbeute bis zu 7,2 g (85 %).

---

[1]) Vgl. dies. Journ. **105**, 137 (1922).

[2]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1920. „Über die Darstellung von Oxindol und Oxindolabkömmlingen."

[3]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1920. „Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf N-substituierte Aniline."

[4]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1921. „Über stickstoffsubstituierte Isatine".

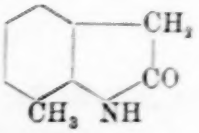
[5]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1921. „Über Abkömmlinge des Phenyloxindols und des Äthyloxindols."

[6]) Nach den Angaben von Holmberg, dies. Journ. **82**, 441 (1910).

0,0790 g Subst.: 7,5 ccm N (15°, 744 mm).

C_8H_7ON (133) Ber. N 10,56 Gef. N 10,77.

Das nach den Angaben von W. Suida[1]) dargestellte Acetyloxindol zeigte, aus Wasser umkrystallisiert, den angegebenen Schmelzpunkt von 126°.

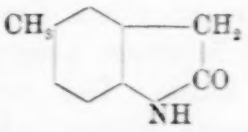
Methyl-7-oxindol, 

10 g gut getrocknetes Chloracet-o-toluidid[2]) wurden in innigem Gemisch mit 10 g Aluminiumchlorid etwa $1^1/_2$ Stunden auf 225—230° erhitzt, bis nur noch geringe Salzsäureentwicklung zu bemerken war. Das nach vorsichtigem Zusatz von Eis sich abscheidende, zunächst ölige und beim Erkalten erstarrende Produkt wurde aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure, dann zweimal aus kochender Sodalösung und endlich aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Nädelchen, die nicht ganz scharf bei 200° schmelzen.

0,2088 g Subst.: 17,2 ccm N (19°, 745 mm).

C_9H_9ON (147) Ber. N 9,52 Gef. N 9,38

Leicht in Alkohol, schwerer in Äther, Benzol und heißem Wasser löslich.

Methyl-5-oxindol, 

Ein Gemisch von 10 g völlig trockenem Chloracet-p-toluidid[3]) und 10 g Aluminiumchlorid wurde etwa 2 Stunden auf 230° bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erhitzt. Das nach Zusatz von Eis sich abscheidende braune Öl ging beim Kochen mit 150 ccm Wasser größtenteils in Lösung. Die sich nach längerem Stehen ausscheidenden Nädelchen zeigten, nochmals aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, den Schmp. 168° und die im Schrifttum[4]) angegebenen Eigenschaften.

---

[1]) Ber. **12**, 1327 (1879).

[2]) Dies. Journ. [2] **38**, 219 (1888); Ann. Chem. **279**, 62 (1894).

[3]) Bull. Soc. chim. France **19**, 400 (1898); Ber. **23**, 3287 (1890).

[4]) Ber. **31**, 393 (1898).

Bis-chloracetyl-m-phenylendiamin,

$CH_2ClCONH$ $NHCOCH_2Cl$

Die ätherische Lösung von 10 g m-Phenylendiamin wurde mit der Lösung von 15 g Chloressigsäureanhydrid[1]) in 100 ccm trockenem Äther versetzt. Der nach einiger Zeit gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Blättchen vom Schmp. 212°.

0,2080 g Subst.: 20,4 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2$ (260) Ber. N 10,76 Gef. N 10,77

Kaum in kaltem Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol und Benzol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung auch beim Kochen keine Fällung.

Es gelang, auch bei Anwendung von Aluminiumchlorid und höherer Temperatur, nicht, Kondensation unter Bildung von Oxindolringen zu erzielen; ebensowenig bei den Chloracetyl-naphthylaminen[2]), bei Bromacetyl-β-naphthylaminen sowie bei Chloracetyl-α-amino-anthrachinon.

Bromacetyl-β-naphthylamin, $BrCH_2.CO.NH(C_{10}H_7\beta)$

wurde durch Einwirkung von Bromacetylbromid auf β-Naphthylamin in ätherischer Lösung erhalten. Aus Alkohol sternförmig angeordnete Nädelchen vom Schmp. 134°.

0,2469 g Subst.: 11,3 ccm N (13°, 755 mm).

$C_{12}H_{10}ONBr$ (264) Ber. N 5,30 Gef. N 5,36

Unlöslich in Wasser, schwer in Äther, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich.

Chloracetyl-α-Aminoanthrachinon[3])

wurde durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf eine benzolische Lösung von α-Aminoanthrachinon in der Hitze ge-

---

[1]) Ber. **27**, 2949 (1894).

[2]) Bull. Soc. chim. France **20**, 20 (1898); Am. Chem. Journ. **25**, 483 (1903).

[3]) Chem. Zentralbl. **1909**, II, 1286. D.R.P. 213960 enthält nur die Angabe: grünlich gelbe Nadeln; Lösung in Pyridin und konz. Schwefelsäure gelb.

wonnen. Glänzende, grünlich gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 218°.

0,3232 g Subst.: 12,8 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{16}H_{10}O_3NCl$ (299) Ber. N 4,63 Gef. N 4,52

Schwer in Äther, Alkohol und Benzol mit gelber Farbe löslich. Beim Kochen in Pyridinlösung tritt keine Veränderung ein; heiße Natronlauge bildet Aminoanthrachinon zurück.

Oxindolringschluß zu erzielen, gelang nicht.

Ebensowenig glückte die Kondensation von Trichloracetyl-α-aminoanthrachinon zu Anthrachinonyl-1-dichlor-3,3-oxindol. Ersteres wurde durch Einwirkung von Trichloracetylchlorid auf α-Aminoanthrachinon gewonnen und stellt, aus Benzol umkrystallisiert, gelbe Nädelchen vom Schmp. 234° dar.

0,3123 g Subst.: 11,2 ccm N (19°, 748 mm). — 0,3192 g Subst.: 11,0 ccm N (21°, 748 mm).

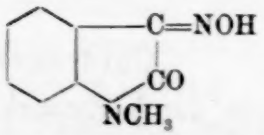
$C_{16}H_8O_3NCl_3$ (368) Ber. N 3,81 Gef. N 4,05, 3,86

Schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff, mäßig in heißem Benzol löslich.

Methyl-1-oxindol

wurde durch Erhitzen eines Gemisches von Chloracetylmethylanilid mit Aluminiumchlorid auf etwa 180° gewonnen.[1])

Die aus Ligroin gewonnenen Nädelchen zeigten den von Colman[2]) angegebenen Schmelzpunkt von 88°. Ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Benzol und heißem Ligroin löslich. Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung nach und nach in der Kälte, sofort beim Erhitzen.

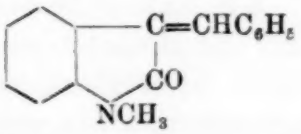
Methyl-1-isonitroso-3-oxindol, 

entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Methyl-

[1]) Während Äthyl-1-oxindol und Phenyl-1-oxindol aus Chloracetyläthylanilid, und Chloracetyl-diphenylamid, wie früher beschrieben, erhalten wurden, gelang es nicht, bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloracetyl-benzyl-phenylamid Benzyl-1-oxindol zu gewinnen. Es entstand unter Abspaltung der Benzylgruppe Oxindol.

[2]) Ann. Chem. **248**, 120 (1888); Ber. **27**, 3257 (1894).

1-oxindol[1]), in quantitativer Ausbeute aus letzterem bei Einwirkung von Amylnitrit und Natriumäthylat. Aus heißem Wasser feine gelbe Nädelchen vom Schmp. 189°. Schwer in heißem Wasser, leicht in der Hitze in Alkohol, Benzol und Eisessig, nicht in verdünnter Natronlauge löslich.

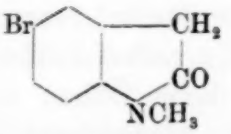
Methyl-1-benzyliden-3-oxindol, 

wurde durch Erwärmen von Methyl-1-oxindol mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung unter Zusatz von zwei Tropfen Piperidin gewonnen.[2]) Aus niedrig siedendem Petroläther farblose Kryställchen vom Schmp. 71°.

0,3429 g Subst.: 17,2 ccm N (14°, 748 mm)

$C_{16}H_{13}ON$ (235) Ber. N 5,95 Gef. N 5,78

Leicht in Äther, Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Petroläther löslich.

Methyl-1-brom-5-oxindol, 

aus Methyl-1-oxindol in wäßrig-alkoholischer Lösung mit etwas weniger als der berechneten Menge einer wäßrigen Lösung von Brom in Bromkali.

Aus Alkohol derbe Nadeln vom Schmp. 133°.

0,3805 g Subst.: 21,0 ccm N (20°, 754 mm). — 0,2133 g Subst.: 0,1763 g AgBr.

C_9H_8ONBr (226) Ber. N 6,16 Br 35,30
Gef. „ 6,13 „ 35,19

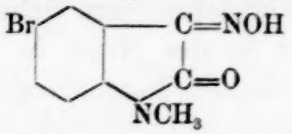
Schwer in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Ligroin löslich.

---

[1]) Colman, Ann. Chem. **248**, 121 (1888), gibt nur kurz an, daß der gelbe, amorphe Niederschlag die Eigenschaften des Methylpseudoisatoxims zeigt und für dieses, daß die Verbindung bei 170° erweicht und erst vollständig zwischen 180 und 183° schmilzt.

[2]) Vgl. Benzaloxindol, Chem. Zentralbl. **1909**, II, 832.

Methyl-1-isonitroso-3-brom-5-oxindol,
(Oxim des Methyl-1-brom-5-isatins)



Die Natriumverbindung wurde bei Einwirkung von Amylnitrit auf Methyl-1-brom-5-oxindol in Gegenwart von Natriumäthylat beim Erwärmen in alkoholischer Lösung gewonnen, abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Aus Eisessig gelbe Nädelchen, die unscharf bei 225° schmelzen.[1])

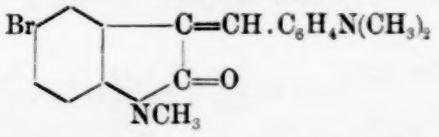
0,1781 g Subst.: 17,8 ccm N (15°, 738 mm).

$C_9H_7O_2N_2Br$ (255) Ber. N 10,98 Gef. N 11,11

Wenig in heißem Wasser und in Natronlauge, leicht in Äther, Alkohol, heißem Eisessig, Benzol, Toluol und Ligroin löslich. Die alkoholische Lösung gibt, mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, einen gelben Niederschlag.

Die Isonitrosoverbindung liefert bei der Spaltung mit starker wäßrig-alkoholischer Salzsäure im Bombenrohr bei 160 bis 170° Methyl-1-brom-5-isatin vom Schmp. 170° neben, wohl unter der reduzierenden Wirkung des abgespaltenen Hydroxylamins (beim Öffnen der Bombe wurde deutlich Druck festgestellt) entstandenen Nädelchen. Diese schmelzen, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 266° und stellen wohl einen Indigotinabkömmling dar.

Methyl-1-p-dimethylamidobenzyliden-3-brom-5-oxindol,



aus Methyl-1-brom-5-oxindol mit p-Dimethylamidobenzaldehyd in absolutem Alkohol in der Hitze unter Zusatz von einigen Tropfen Piperidin. Rote, büschelförmig angeordnete Krystalle, die bei 212° schmelzen.

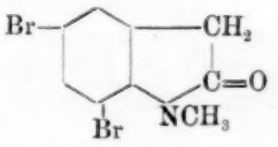
[1]) Moritz Kohn u. Alfons Ostersetzer [Chem. Zentralbl. 1914, I, 675)] geben für das aus dem Bariumsalz der Methyl-1-brom-5-isatinsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat dargestellte Produkt den Schmelzpunkt als unscharf zu 228° an.

0,3844 g Subst.: 27,2 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{18}H_{17}ON_2Br$ (357) Ber. N 7,87 Gef. N 7,92

Wenig in Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig löslich.

Methyl-1-dibrom-5,7-oxindol,



wurde durch Zusatz einer wäßrigen Brom-Bromkalilösung zu der heißen wäßrigen Lösung von Methyl-1-oxindol bis zur bleibenden Gelbfärbung gewonnen. Aus Benzol feine farblose Nädelchen vom Schmp. 200°.[1])

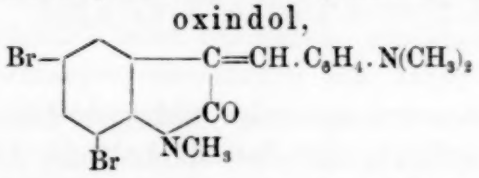
0,3958 g Subst.: 16,4 ccm N (20°, 754 mm).

$C_9H_7ONBr_2$ (305) Ber. N 4,62 Gef. N 4,44

Nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Benzol und Ligroin löslich.

Methyl-1-dibrom-5,7-oxindol liegt wohl in der bei etwa 190° schmelzenden Verbindung vor, die O. Hinsberg und E. Rosenzweig[2]) bei der Einwirkung von Bromwasser auf N-Methyl-oxindol erhalten, aber nicht näher untersucht haben.

Methyl-1-dimethylamido-benzyliden-3-dibrom-5,7-oxindol,



aus Methyl-1-dibrom-5,7-oxindol und p-Dimethylamino-benz-

[1]) Das gleiche Produkt durch Einwirkung von Natrium auf Bromacetyltribrom-2,4,6-methylanilin zu erhalten, gelang nicht. Letzteres wurde durch Einwirkung von Bromacetylbromid auf Methyl-tribrom-2,4,6-anilin gewonnen. Schmp. 75°.

0,3824 g Subst.: 10,2 ccm N (15°, 758 mm).

$C_9H_7ONBr_4$ (465) Ber. N 3,01 Gef. N 3,12

Die Einwirkung von Kupferbronze auf Bromacetyltribrom-2,4,6-methylanilid bei höherer Temperatur scheint Methyl-1-dibrom-5,7-oxindol in ganz kleinen Mengen zu liefern.

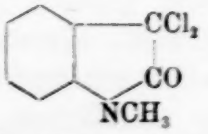
[2]) Ber. 27, 3257 (1894).

aldehyd beim Erwärmen in alkoholischer Lösung mit etwas Piperidin. Aus Alkohol dunkelrote Krystalle vom Schmelzpunkt 208°.

0,3202 g Subst.: 17,8 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2Br_2$ (434) Ber. N 6,42 Gef. N 6,23

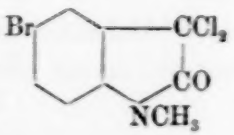
Nicht in Wasser, mäßig in Äther und Alkohol, leicht in heißem Benzol löslich.

Methyl-1-dichlor-3,3-oxindol, 

wurde einmal durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Calcium auf Methyl-1-oxindol und dann durch Kondensation von Trichloracetyl-methylanilid[1]) in Schwefelkohlenstoff mittels fein gepulvertem Aluminiumchlorid in der Kälte gewonnen.

Aus Benzol Nadeln vom Schmp. 149°. Colmann[2]) gibt den Schmelzpunkt etwas niedriger an.

Nicht in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Benzol löslich. Geht beim Kochen mit Natronlauge nach und nach mit gelber Farbe als methyl-1-isatinsaures Natron in Lösung.

Methyl-1-dichlor-3,3-brom-5-oxindol, 

wurde durch Einwirkung einer wäßrigen Lösung von unterchlorigsaurem Calcium auf eine alkoholische Lösung von Methyl-1-brom-5-oxindol gewonnen. Aus Benzol Prismen vom Schmp. 155°.[3]) Nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol löslich.

0,3645 g Subst.: 15,1 ccm N (14°, 751 mm).

$C_9H_6ONCl_2Br$ (295) Ber. N 5,28 Gef. N 4,96

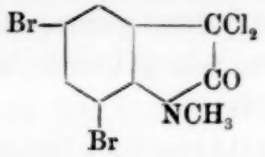
---

[1]) Ber. **40**, 1734 (1908).

[2]) Ann. Chem. **248**, 116 (1888).

[3]) M. Kohn u. A. Ostersetzer [Chem. Zentralbl. **1916**, I, 1248] geben für die durch Erhitzen von Methyl-1-brom-5-isatin mit Phosphorpentachlorid erhaltene, als Dichlormethyl-5-bromoxindol angesprochene graue pulvrige Krystallmasse den Schmp. 126° an.

Methyl-1-dichlor-3,3-dibrom-5,7-oxindol,



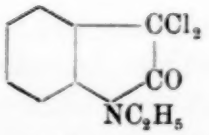
wurde durch Einwirkung einer wäßrigen Lösung von unterchlorigsaurem Calcium auf eine alkoholische Lösung von Methyl-1-dibrom-5,7-oxindol gewonnen. Aus Alkohol glänzende Nädelchen vom Schmp. 182°.

0,3652 g Subst.: 11,2 ccm N (11°, 738 mm).

$C_9H_5ONCl_2Br_2$ (373) Ber. N 3,70 Gef. N 3,59

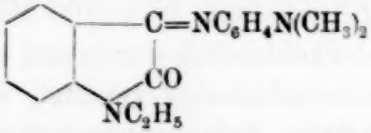
Schwer, auch in der Hitze, in Äther und Alkohol, etwas leichter in heißem Benzol löslich.

Äthyl-1-dichlor-3,3-oxindol,



Das bei Einwirkung von Trichloracetylchlorid auf Äthylanilin als Öl erhaltene Trichloracetyläthylanilid lieferte bei Behandlung mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff in der Kälte ein rotes Öl, das zwar nicht wie das von Michaelis[1]) erhaltene Äthyl-1-dichlor-3,3-oxindol zum Erstarren gebracht werden konnte, aber durch Überführung in Äthyl-1-isatin vom Schmp. 95° beim Behandeln mit Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure einwandfrei als Äthyl-1-dichlor-3,3-oxindol gekennzeichnet wurde. Letzteres wurde andererseits rein durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf Äthyl-1-oxindol in Alkohol bei mäßiger Kühlung erhalten und stellte, aus wenig Alkohol umkrystallisiert, schwach gelblich gefärbte, derbe Krystalle vom Schmp. 57° dar, die auch in den Eigenschaften mit den Angaben des Schrifttums[2]) übereinstimmen.

Äthyl-1-p-dimethylamidoanil-3-isatin,



wurde durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Äthyl-

[1]) Ber. **30**, 2812 (1897). [2]) Colman, a. a. O.

1-oxindol in Gegenwart von Natriumalkoholat in kalter alkoholischer Lösung unter Rühren gewonnen. Aus Alkohol dunkelbraungraue Nädelchen mit grünlich metallischen Schimmer, die bei 170° schmelzen.

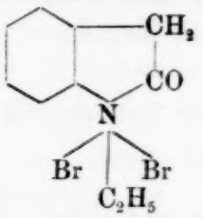
3,812 mg Subst.: 0,4812 ccm (18°, 746 mm).

$C_{18}H_{19}ON_3$ (293) Ber. N 14,34 Gef. N 14,50

Mäßig in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Bei der Spaltung mit heißer, alkoholischer Salzsäure entsteht quantitativ Äthyl-1-isatin.

Einwirkung von Brom auf Äthyl-1-oxindol,



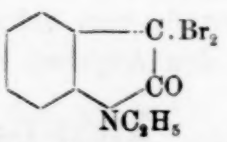
1. Anlagerung von Brom

Die beim Eintropfen von 16 g (100 MM.) Brom, gelöst in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff, in eine eisgekühlte Lösung von 16,1 g (100 MM.) Äthyl-1-oxindol in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gebildete gelbe Ausscheidung stellt ein unbeständiges Anlagerungsprodukt von einem Molekül Brom an Äthyl-1-oxindol dar. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes von 94° sinkt schon beim Waschen mit trockenem Äther auf 74°.

0,1706 g Subst.: 0,1928 g AgBr.

$C_{10}H_{11}NOBr_2$ (321) Ber. Br 48,69 Gef. Br 47,98

2. Äthyl-1-dibrom-3,3-oxindol,



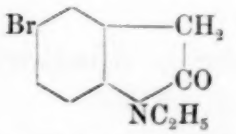
Eine warme Lösung von 16 g (100 MM.) Äthyl-1-oxindol in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 32 g (200 MM.) Brom in 800 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt, wobei sich zunächst das eben beschriebene Anlagerungsprodukt in Form einer gelben Ausscheidung bildete. Diese ging beim Kochen unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung in Lösung. Der beim Ein-

dunsten verbleibende Rückstand stellte, aus Ligroin umkrystallisiert, derbe hellgelbe Krystalle vom Schmp. 95° dar, die die im Schrifttum[1]) angegebenen Eigenschaften zeigten.

7,710 mg Subst.: 0,298 ccm N (28°, 751 mm). — 0,1942 g Subst.: 0,2278 g AgBr.

$C_{10}H_9ONBr_2$ (319)	Ber. N 4,39	Br 50,14
	Gef. „ 4,33	„ 49,92

Äthyl-1-brom-5-oxindol,



wurde durch Schütteln eine Lösung von 16 g (100 MM.) Äthyl-1-oxindol in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 16 g (100 MM.) Brom und 400 ccm Wasser bis zum Verschwinden der Bromfarbe gewonnen. Der beim Eindunsten der getrockneten Tetrachlorkohlenstoffschicht verbleibende Rückstand stellte, aus Ligroin umkrystallisiert, weiße, derbe Krystalle vom Schmelzpunkt 108° dar. Ausbeute: 18 g (75 MM.).

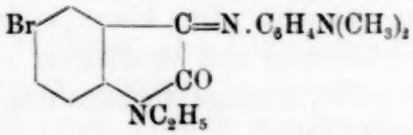
12,862 mg Subst.: 0,645 ccm N (21°, 750 mm). — 0,1750 g Subst.: 0,1369 g AgBr. — 0,1884 g Subst.: 0,1482 g AgBr.

$C_{10}H_{10}ONBr$ (240)	Ber. N 5,83	Br 33,33
	Gef. „ 5,73	„ 33,29, 33,48.

Wenig in heißem Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Ligroin löslich. Beim Umkrystallisieren aus Benzol werden durchsichtige rhombische Tafeln erhalten, die zunächst bei 96° schmelzen, an der Luft verwittern und dann den Schmp. 108° zeigen, also wohl Krystallbenzol enthalten.

Die Konstitution wurde durch Überführung in Äthyl-1-brom-5-isatin und Diäthyl-1, 1′-dibrom-5, 5′-isoindigotin, wie später beschrieben, sichergestellt.

Äthyl-1-brom-5-isatin-p-dimethylamidoanil-3,



wurde durch kurzes Erwärmen einer alkoholischen Lösung

[1]) Ber. **30**, 2813 (1897).

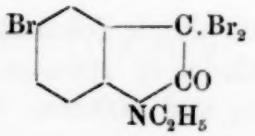
äquimolekularer Mengen Nitrosodimethylanilin und Äthyl-1-brom-5-oxindol in Gegenwart von Natriumäthylat erhalten. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert dunkelrote Nädelchen vom Schmp. 174°.

7,932 mg Subst.: 0,778 ccm N (15°, 754 mm). — 0,1868 g Subst.: 0,0932 g AgBr.

$C_{18}H_{18}ON_3Br$ (372)	Ber. N 11,30	Br 21,48
	Gef. „ 11,53	„ 21,24

Mäßig in Äther, leicht in Alkohol löslich.

Äthyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol,

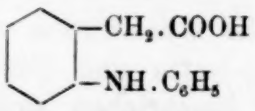


Eine Lösung von 16 g (100 MM.) Äthyl-1-oxindol und 48 g (300 MM.) Brom in 1000 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde etwa 14 Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, wobei der zunächst gebildete Niederschlag unter Bromwasserstoffentwicklung in Lösung ging. Die beim Einengen gewonnene Ausscheidung stellte, aus Ligroin umkrystallisiert, schwach gelbe, derbe Krystalle vom Schmp. 144° dar. Ausbeute: 36 g (90 MM.).

12,854 mg Subst.: 0,392 ccm N (20°, 750 mm). — 0,1626 g Subst.: 0,2307 g AgBr.

$C_{10}H_8ONBr_3$ (398)	Ber. N 3,50	Br 60,30
	Gef. „ 3,51	„ 60,38

o-Anilidophenylessigsäure,



Die alkoholische Lösung von 10,4 g (50 MM.) Phenyl-1-oxindol[1]) wurde mit 100 ccm n-Natronlauge etwa 2 Stunden im offenen Kolben gekocht. Die klare, wäßrige, gut gekühlte Lösung wurde tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt. Der so gewonnene gelbe, flockige Niederschlag schmolz bei 109°. Ausbeute: 10,2 g (45 MM.).

---

[1]) Ber. 47, 2120 (1914).

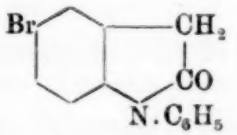
Da jede Erwärmung wieder Ringschluß unter Rückbildung von Phenyl-1-oxindol bewirkt, wurde das Rohprodukt in kaltem Äther gelöst. Die nach Abdunsten etwa der Hälfte des Äthers im Vakuum gewonnenen weißen Stäbchen schmolzen bei 114°. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit Phenyl-1-oxidol liegt erheblich niedriger. Beim Aufbewahren sinkt der Schmelzpunkt, indem anscheinend schon kleine Mengen Phenyl-1-oxindol zurückgebildet werden.

4,880 mg Subst.: 0,2634 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$ (227): Ber. N 6,16 Gef. N 6,30

Nicht in Wasser, leicht in Äther und Alkohol, weniger in Ligroin löslich. Soda- oder Pottaschelösungen lösen die aus alkoholischer Lösung mit Wasser ausgefällte Säure zunächst klar; bei etwas größerer Konzentration fallen Nädelchen von o-anilidophenylessigsaurem Natrium bzw. feine Stäbchen des Kaliumsalzes aus, die aber schon beim Erwärmen mit Wasser Phenyl-1-oxindol liefern.

Phenyl-1-brom-5-oxindol,



Die Lösung von 21 g (100 MM.) Phenyl-1-oxindol in 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde mit Bromwasser (16 g = 100 MM. Brom in 500 ccm Wasser) etwa 15 Minuten kräftig durchgeschüttelt, wobei sich in der Tetrachlorkohlenstoffschicht weiße Blättchen abschieden. Diese stellen, aus Eisessig umkrystallisiert, farblose Nädelchen vom Schmp. 162° dar. Ausbeute: 12 g (40 MM.).[1])

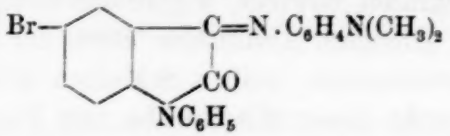
10,516 mg Subst.: 0,4558 ccm N (22°, 750 mm). — 0,2026 g Subst.: 0,1320 g AgBr.

$C_{14}H_{10}ONBr$ (288)	Ber. N 4,87	Br 27,70
	Gef. „ 4,94	„ 27,72

Sehr schwer in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in der Hitze in Eisessig, weniger in Alkohol löslich. Unzersetzt destillierbar. Geht beim Kochen mit Natronlauge, wohl unter Aufspaltung in Lösung.

[1]) Daneben entsteht Phenyl-1-dibrom-3,5-oxindol.

Phenyl-1-brom-5-isatin-p-dimethylamidoanil-3,



aus Phenyl-1-brom-5-oxindol und Nitroso-dimethlanilin mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung bei kurzem Erwärmen. Dunkelrote Nädelchen mit grünlich metallischem Schimmer, die bei 180° schmelzen.

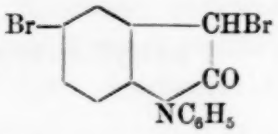
10,752 mg Subst.: 0,934 ccm N (21°, 751 mm). — 0,1674 g Subst.: 0,0754 g AgBr.

$C_{22}H_{18}ON_3Br$ (420)	Ber. N 10,01	Br 19,03
	Gef. „ 9,96	„ 19,17

Wenig in Äther mit blutroter, leicht in der Kälte in Benzol, in der Hitze in Alkohol mit blauvioletter Farbe löslich.

Bei der Spaltung mit warmer konz. Salzsäure wird Phenyl-1-brom-5-isatin gewonnen.

Phenyl-1-dibrom-3,5-oxindol,



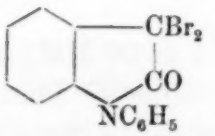
entstand neben Brom-5-phenyl-1-oxindol bei der Einwirkung von Brom und Wasser auf eine Tetrachlorkohlenstofflösung von Phenyl-1-oxindol und in etwas größerer Ausbeute, wenn wenig Wasser zur Anwendung kam. Die von dem ausgeschiedenen Phenyl-1-brom-5-oxindol getrennte Tetrachlorkohlenstoffschicht schied bei längerem Stehen gelbe Krystalle ab, welche, aus Ligroin umkrystallisiert, schwach gelb gefärbte Nädelchen darstellen und dann bei 162° unter Gasentwicklung und Rotfärbung schmelzen.

7,826 mg Subst.: 0,2744 ccm N (22°, 757 mm). — 0,1522 g Subst.: 0,1562 g AgBr.

$C_{14}H_9ONBr_2$ (367)	Ber. N 3,82	Br 43,58
	Gef. „ 4,04	„ 43,67.

Wenig in Äther, leicht in der Wärme in Alkohol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff löslich. Bei schnellem Erhitzen einer Probe entstand unter reichlicher Entwicklung von Bromwasser-

stoff Diphenyl-1,1'-dibrom-5,5'-isoindigotin. Aus Eisessig dunkelrote Nädelchen.

Phenyl-1-dibrom-3,3-oxindol, 

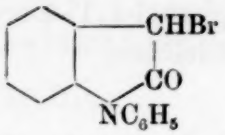
Wurden 8 g (50 MM.) Brom in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff zu einer eisgekühlten Lösung von 10,5 g (50 MM.) Phenyl-1-oxindol in 450 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit getropft, so schied sich ein gelbes Bromanlagerungsprodukt (15 g = 40 MM.) ab, das unter starker Gasentwicklung unscharf bei 90° schmilzt und sich schon beim Stehen an der Luft, besonders aber beim Kochen in Lösungsmitteln unter lebhafter Abspaltung von Bromwasserstoff zersetzt. Bei längerem Stehen des Bromanlagerungsproduktes in der Mutterlauge wurde neben Phenyl-1-brom-5-oxindol und Phenyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol Phenyl-1-dibrom-3,5-oxindol als Hauptprodukt erhalten.

Zur Gewinnung von Phenyl-1-dibrom-3,3-oxindol wurde eine heiße Lösung von 32 g (200 MM.) Brom in 800 ccm Tetrachlorkohlenstoff zu einer siedendheißen Lösung von 21 g (100 MM.) Phenyl-1-oxindol in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren getropft, wobei sofort starke Bromwasserstoffentwicklung eintrat. Der beim Eindunsten der Lösung im Vakuum verbleibende Rückstand krystallisierte aus Ligroin in gelben Krystallen vom Schmp. 131°.

8,742 mg Subst.: 0,285 ccm N (22°, 757 mm). — 0,1994 g Subst.: 0,2039 g AgBr.

$C_{14}H_9ONBr_2$ (367)	Ber. N 3,82	Br 43,61
	Gef. „ 3,75	„ 43,52

Nicht in Wasser, mäßig in Äther und Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung trübt sich mit alkoholischer Silbernitratlösung schon in der Kälte, worauf bald ein flockiger Niederschlag entsteht. Phenyl-1-dibrom-3,3-oxindol geht beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge als phenylisatinsaures Natron in Lösung, wobei bei einem stärkeren Überschuß der ersteren auch Acridincarbonsäure entsteht.

Phenyl-1-brom-3-oxindol, 

11 g (30 MM.) Phenyl-1-dibrom-3,3-oxindol wurden mit 6,3 g (30 MM.) Phenyl-1-oxindol in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff etwa 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei Rotfärbung und geringe Bromwasserstoffabspaltung eintrat. Die beim Einengen der Lösung gewonnene Krystallabscheidung (30 MM.) lieferte, aus Ligroin umkrystallisiert, schwach gelb gefärbte Blättchen vom Schmp. 98°.

8,846 mg Subst.: 0,398 ccm N (22°, 751 mm). — 0,1964 g Subst.: 0,1272 g AgBr.

$C_{14}H_{10}ONBr$ (288)	Ber. N 4,98	Br 27,70
	Gef. „ 5,14	„ 27,56

Löslich in Äther, Alkohol, in der Hitze in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Eisessig.

Phenyl-1-brom-3-oxindol liefert beim Erhitzen auf etwa 280° bis zur Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung Diphenyl-1,1′-isoindigotin. Beim Erhitzen auf nur 200° konnte ein Körper vom Schmp. 225° herausgearbeitet werden, der vielleicht Diphenyl-1,1′-dihydro-3,3′-brom-3-isoindigotin darstellt.

Dichloracetyl-diphenylamid, $CHCl_2.CO.N(C_6H_5)_2$

aus Diphenylamin und Dichloracetylchlorid in benzolischer Lösung. Aus Äther unter Anwendung einer Kältemischung umkrystallisiert. Nädelchen vom Schmp. 79°.

0,3001 g Subst.: 13,2 ccm N (12°, 756 mm).

$C_{14}H_{11}ONCl_2$ (279)	Ber. N 5,00	Gef. N 5,23

Spielend in Äther und Benzol löslich.

Versuche zur Überführung in Phenyl-1-chlor-3-oxindol führten nicht zum Ziel. Ebensowenig gelang es, aus dem Dichloracetyl-methylanilid das entsprechende Methyl-1-chlor-3-oxindol zu erhalten.

Dichloracetyl-methylanilid

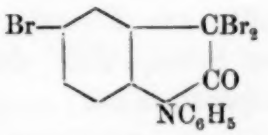
wurde durch Einwirkung von Dichloracetylchlorid auf Methylanilin gewonnen und stellt, aus Äther umkrystallisiert, Nädelchen vom Schmp. 69° dar.

0,2515 g Subst.: 14,4 ccm N (14,5°, 742 mm).

$C_9H_9ONCl_2$ (217) Ber. N 6,44 Gef. N 6,59

Leicht in Äther und Benzol löslich.

Phenyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol,



Eine Lösung von 18,3 g (50 MM.) Phenyl-1-dibrom-3,3-oxindol und 8 g (50 MM.) Brom in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Zusatz von 1 g Eisenspänen etwa 4 Stunden bis zur Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung am Rückflußkühler gekocht.

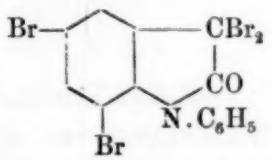
Der beim Eindunsten des Filtrats verbleibende Rückstand (21,7 g = etwa 50 MM.) lieferte, aus Eisessig umkrystallisiert, weiße Blättchen vom Schmp. 168°.

8,968 mg Subst.: 0,252 ccm N (22°, 755 mm). — 0,1964 g Subst.: 0,2476 g AgBr.

$C_{14}H_5ONBr_3$ (446) Ber. N 3,14 Br 53,80
Gef. „ 3,23 „ 53,65

Mäßig löslich in Äther, Alkohol und Ligroin, leicht in der Hitze in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff.

Phenyl-1-tetrabrom-3,3,5,7-oxindol,



Die Lösung von 10,5 g (50 MM.) Phenyl-1-oxindol in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Zusatz von 2 g Eisenspänen mit einer heißen Lösung von 32 g (200 MM.) Brom in 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt und etwa 20 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die aus dem heißem Filtrat beim Erkalten und weiter beim Einengen sich abscheidenden hellbraunen Krystalle zeigen, aus Eisessig umkrystallisiert, den Schmp. 172°. Ausbeute an reinem Produkt: 10 g (20 MM.).

0,1832 g Subst.: 0,2634 g AgBr. — 0,2767 g Subst.: 0,3987 g AgBr.

$C_{14}H_7ONBr_4$ (525) Ber. Br 60,96 Gef. Br 61,16, 61,32

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, ziemlich schwer in Alkohol löslich.

Phenyl-1-tetrabrom-3,3,5,7-oxindol liefert beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Natronlauge auf dem Wasserbade eine gelbe Lösung, die nach Abdunsten des Alkohols beim Ansäuern einen rotgelben Niederschlag liefert. Dieser stellt, aus Eisessig umkrystallisiert, ein rotes Krystallpulver vom Schmp. 215° dar, das als Phenyl-1-dibrom-5,7-isatin anzusprechen ist.

Trichloracetyl-diphenylamid, $CCl_3.CON(C_6H_5)_2$

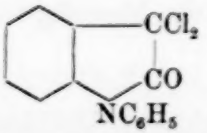
34 g (200 MM.) Diphenylamin wurden geschmolzen, mit 18 g (100 MM.) Trichloracetylchlorid versetzt und etwa 6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Das durch wiederholtes Ausziehen mit heißem Benzol von Diphenylaminchlorhydrat getrennte Reaktionsprodukt wurde nach dem Einengen der Auszüge und Krystallisation aus Benzol in Form von bei 86° schmelzenden Nädelchen gewonnen. Ausbeute: 25 g (80 MM.).

0,3223 g Subst.: 12,8 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{14}H_{10}ONCl_3$ (313) Ber. N 4,45 Gef. N 4,59

Sehr leicht in Äther, Alkohol und in der Hitze in Benzol, Eisessig und Petroläther löslich.

Phenyl-1-dichlor-3,3-oxindol,



1. Aus Trichloracetyldiphenylamid in Schwefelkohlenstoff bei Einwirkung von Aluminiumchlorid in der Kälte. Nach mehrtägigem Stehen aus Alkohol rosettenförmig angeordnete Krystalle vom Schmp. 117°; eine Mischprobe mit dem von R. Stollé durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylisatin erhaltenen Produkt[1]) zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

0,2588 g Subst.: 11,8 ccm N (8°, 758 mm).

$C_{14}H_9ONCl_2$ (277) Ber. N 5,04 Gef. N 5,39

Mäßig in der Hitze in Äther und Alkohol, leicht in heißem Benzol löslich.

Phenyl-1-dichlor-3,3-oxindol liefert beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge Phenyl-1-isatinsaures Natron und

[1]) Ber. 46, 3915 (1913); der dort angegebene Schmelzpunkt von 100° beruht auf einem Druckfehler.

bei der Reduktion mit Zinkfeile und etwas Salzsäure in alkoholischer Lösung beim Erwärmen Phenyl-1-oxindol.

2. Aus Phenyl-1-oxindol bei der Einwirkung von unterchlorigsaurem Calcium.

N-Methyl-oxanilsäure-chlorid, $C_6H_5.N(CH_3).COCOCl$, wurde durch Einwirkung von überschüssigem Oxalylchlorid auf Methylanilin in ätherischer Lösung, wobei zunächst gut gekühlt, dann mehrere Stunden am Rückflußkühler erwärmt wurde, gewonnen.

Der beim Eindunsten im Vakuum verbleibende Rückstand wurde zur Trennung von geringen Mengen Dimethyl-oxanilid[1]) mit Äther aufgenommen. Das beim Eindunsten des ätherischen Filtrats verbleibende dickflüssige Öl erstarrte nach längerem Stehen im Exsiccator über Kali zu einer Krystallmasse, die, auf Ton abgepreßt, bei etwa 30° schmolz. Sie wurde als N-Methyloxanilsäurechlorid durch Überführung in die, wasserhaltig bei 84°, wasserfrei bei 122° schmelzende N-Methyloxanilsäure[2]) gekennzeichnet (durch Behandeln mit Sodalösung oder längeres Stehen an der Luft).

0,3229 g Subst. verbrauchten 17,60 ccm n/10-NaOH (gegen Phenolphthalein). — 0,2117 g Subst.: 15,4 ccm N (20°, 756 mm).

$C_9H_9O_3N$ (179) Ber. 18,09 ccm n/10-NaOH
„ N 7,82 Gef. N 8,16

Leicht in heißem Wasser, Äther und Alkohol löslich.

N-Methyloxanilsäure-anilid, $C_6H_5N(CH_3)COCONHC_6H_5$, wurde durch Umsetzung des Chlorids mit Anilin in benzolischer Lösung gewonnen. Aus Alkohol dicke Prismen vom Schmp. 106°.

0,1782 g Subst.: 17,6 ccm N (18°, 744 mm).

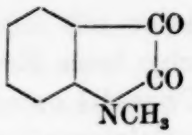
$C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254) Ber. N 11,02 Gef. N 11,22

Leicht in Äther, Alkohol und Benzol löslich.

---

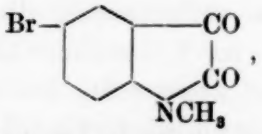
[1]) Dies. Journ. [2] **90**, 275 (1914).

[2]) Vgl. Guareschi, Beilst., 3. Aufl., II, S. 408 (Privatmitteilung) und Journ. Chem. Soc. London **123**, 1082 (1923), Chem. Zentralbl. **1924**, I, 200, wo der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure zu 130° angegeben wird.

Methyl-1-isatin[1]), 

1. Aus N-Methyloxalylsäurechlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei mehrtägigem Stehen.[2]) Aus heißem Wasser rote Nädelchen, aus Äther blutrote Blättchen vom Schmp. 135°, die auch in den Eigenschaften mit den im Schrifttum angegebenen übereinstimmen. N-Methyloxalylsäurechlorid spaltet auch beim Erhitzen im Vakuum Salzsäure ab unter Bildung von Methyl-1-isatin.

2. Aus Methyl-1-dichlor-3,3-oxindol durch Erhitzen mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure.

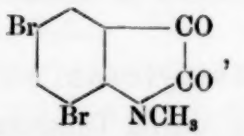
Methyl-1-brom-5-isatin,  ,

aus Methyl-1-dichlor-3,3-brom-5-oxindol durch Erwärmen mit Natronlauge und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure. Aus Alkohol rote Nädelchen vom Schmp. 170°.

0,2590 g Subst.: 13,5 ccm N (14°, 751 mm).

$C_9H_6O_2NBr$ (240) Ber. N 5,85 Gef. N 5,97

Kohn und Ostersetzer[3]) geben den Schmelzpunkt zu 155—164° an, während J. Martinet[4]) 170° verzeichnet.

Methyl-1-dibrom-5,7-isatin,  ,

aus Methyl-1-dichlor-3,3-dibrom-5,7-oxindol durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure. Aus Alkohol dunkelrotes Pulver vom Schmp 175°.[5])

---

[1]) Ber. **17**, 564 (1884) usw.

[2]) Es gelang nicht, durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Oxanilsäurechlorid Isatin zu gewinnen.

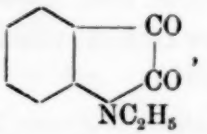
[3]) Monatsh. f. Chem. **34**, 791 (1913).

[4]) Chem. Zentralbl. **1919**, III, 569.

[5]) Vgl. Heller, Ber. **59**, 704 (1926); Kohn u. Ostersetzer, Monatsh. f. Chem. **34**, 788 (Chem. Zentralbl. **1913**, II, 584), geben den Schmelzpunkt unscharf zu 171° an.

0,3428 g Subst.: 13,8 ccm N (15°, 739 mm).

$C_9H_5O_2NBr_2$ (319) Ber. N 4,39 Gef. N 4,55

Äthyl-1-isatin[1]), 

1. aus Äthyloxanilsäurechlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung. Ersteres wurde durch Einwirkung überschüssigen Oxalylchlorids auf Äthylanilin in ätherischer Lösung als Öl gewonnen. Das aus warmem Äther in schönen blutroten Tafeln vom Schmp. 95° gewonnene Äthyl-1-isatin zeigte die von E. Fischer und Hess[2]) beschriebenen Eigenschaften.

2. aus Äthyl-1-dichlor-3,3-oxindol durch Erwärmen mit Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure.

3. aus Äthyl-1-isatin-p-dimethylamido-anil-3 wie schon angegeben.[3])

Äthyloxanilsäure, $C_6H_5N(C_2H_5)COCOOH$,

aus Äthyloxanilsäurechlorid durch Kochen mit Sodalösung und Ausfällen mit Salzsäure. Aus heißem Wasser feine Nädelchen, die, im Vakuumexsiccator getrocknet, bei 97° unter Zersetzung schmelzen.

0,3001 g Subst. verbr. 15,50 ccm n/10-KOH (Phenolphthalein).

$C_{10}H_{11}O_3N$ (193) Ber. 15,54 ccm

Leicht in heißem Wasser, Äther und Alkohol löslich, nimmt beim Stehen an der Luft leicht Wasser auf und schmilzt dann bei 60°.

Guareschi[4]) hat Äthyloxanilsäure durch Oxydation von Cyanacetylanilid erhalten und gibt für die wasserhaltige den Schmp. 60—60,5° und für die wasserfreie Säure den Schmelzpunkt 94—95° an.

---

[1]) Vgl. vorläufige Mitteilung Ber. 46, 3915 (1913).
[2]) Ber. 17, 563 (1884).
[3]) Vgl. S. 10.
[4]) Beilstein, 3. Aufl., II, S. 408 (Privatmitteilung).

Diäthyloxanilid, $C_6H_5N(C_2H_5)COCO(C_2H_5)NC_6H_5$,

aus Oxalylchlorid mit überschüssigem Äthylanilin in Äther, wobei Äthylanilin bzw. dessen Chlorhydrat mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen wurde. Aus heißem Alkohol Prismen vom Schmp. 93°.

0,1832 g Subst.: 15,5 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{18}H_{20}O_2N_2$ (296) Ber. N 9,46 Gef. N 9,54

Schwer in Wasser, wenig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich.

Äthyloxanilid, $C_6H_5N(C_2H_5)COCONHC_6H_5$

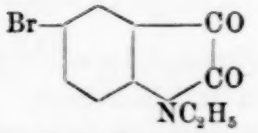
Äthyloxanilsäurechlorid wurde, da nur als Öl erhalten, zur Kennzeichnung durch Behandeln mit Anilin in ätherischer Lösung in das Anilid übergeführt. Aus Alkohol Nädelchen vom Schmp. 116°.

0,1927 g Subst.: 18,0 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268) Ber. N 10,45 Gef. N 10,36

Wenig in Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol löslich.

Äthyl-1-brom-5-isatin,



1. aus Äthyl-1-brom-5-isatin-p-dimethylamidoanil-3[1]) durch Spaltung mit konz. Salzsäure.

2. aus Äthyl-1-tribom-3,3,5-oxindol durch Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure. Aus Alkohol rote Nädelchen vom Schmp. 145°, wie im Schrifttum[2]) angegeben.

Diphenyloxanilsäurechlorid, $(C_6H_5)_2NCOCOCl$,

wurde durch Einwirkung von überschüssigem Oxalylchlorid auf Diphenylamin in Schwefelkohlenstofflösung gewonnen. Aus Ligroin Nädelchen vom Schmp. 70°.

0,2517 g Subst.: 12,2 ccm N (19°, 746 mm). — 0,2835 g Subst.: 13,7 ccm N (16°, 762 mm). — 0,6299 g Subst.: 0,3470 g AgCl.

$C_{14}H_{10}O_2NCl$ (259) Ber. N 5,39 Cl 13,76

Gef. „ 5,48, 5,62 „ 13,63

---

[1]) Vgl. S. 11. [2]) Chem. Zentralbl. **1919**, III, 569.

Diphenyloxamidsäure, $(C_6H_5)_2NCOCOOH$,

wurde durch mehrstündiges Kochen von Diphenyloxamidsäurechlorid mit Wasser gewonnen, schied sich beim Erkalten in farblosen Nädelchen vom Schmp. 146° aus.

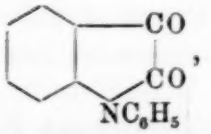
0,2310 g Subst.: 12,6 ccm N (25°, 750 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N$ (241) Ber. N 5,81 Gef. N 5,97

Leicht in heißem, weniger in kaltem Wasser, gut in Alkohol löslich. Diphenyloxamidsäure entsteht andererseits beim Erwärmen von Diphenylamin mit entwässerter Oxalsäure auf 120—130°, wobei sich aus dem blaugefärbten Reaktionsprodukt nach dem Auswaschen mit Wasser und Behandeln mit Sodalösung aus dieser beim Ansäuern mit konz. Salzsäure die Säure abschied.

Guareschi[1]) hat Diphenyloxamidsäure durch Oxydation von Cyanacetyldiphenylamid mit Chamäleonlösung dargestellt und gibt den Schmelzpunkt zu 141,5° an.

Bei längerem Erhitzen auf 100° zersetzt sich Diphenyloxamidsäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bildung von Formyldiphenylamin vom Schmp. 70°.

Phenyl-1-isatin[2]), 

aus Diphenyloxamidsäurechlorid bei Einwirkung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung. Aus heißem Alkohol orangegelbe feine Nädelchen vom Schmp. 138°.[3])

Diphenyloxamidsäurechlorid geht andererseits auch schon bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade in Phenyl-1-isatin über.

Diphenylamin liefert beim Erwärmen mit Oxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid neben Phenyl-1-isatin und Tetraphenyloxamid auch Acridincarbonsäure.

Phenyl-1-isatin wurde andererseits durch Spaltung des aus Phenyl-1-oxindol und Nitrosodimethylanilin unter der Ein-

[1]) Beilstein, 3. Aufl., II, S. 408.

[2]) Vgl. vorläufige Mitteilung Ber. 46, 3815 (1914).

[3]) Pfülf, Ann. Chem. 239, 221 (1887), gibt den Schmelzpunkt etwas niedriger zu 134° an.

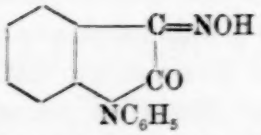
wirkung von Natriumäthylat gewonnenen Phenyl-1-isatin-dimethylamidoanils-3 mit alkoholischer Salzsäure erhalten. Letzteres stellt, aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert, ein dunkelbraungraues Krystallpulver mit grünlich metallischem Schimmer vom Schmp. 174° dar.

3,010 mg Subst.: 0,3234 ccm N (16°, 753 mm).

$C_{22}H_{19}ON_3$ (341) Ber. N 12,33 Gef. N 12,58

Wenig in Äther mit gelbroter Farbe, leicht in der Hitze in Alkohol und Ligroin löslich.

Phenyl-1-isatoxim-3,



1. aus Phenyl-1-isatin und Hydroxylaminchlorhydrat in Eisessiglösung unter Zusatz von Natriumacetat in der Wärme. Aus Eisessig hellgelbe Kryställchen vom Schmp. 221°.

0,1831 g Subst.: 18,5 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$ (238) Ber. N 11,56 Gef. N 11,45

Kaum in Wasser, leicht in Äther, Alkohol und heißem Eisessig löslich.

2. aus Phenyl-1-oxindol und Amylnitrit in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumalkoholat in der Wärme.

Phenyl-isatinsaures Natrium, $C_6H_5NH.C_6H_4.COCOONa$, durch Aufspaltung von Phenyl-1-isatin mit Natronlauge in der Wärme. Die sich beim Erkalten ausscheidenden, nur schwach gelblich gefärbten Blättchen und Nädelchen sind wohl krystallwasserhaltig und liefern, auf 100° erhitzt, das intensiv gelbgefärbte wasserfreie Salz.

0,4898 g Subst.: 0,1273 g Na_2SO_4.

$C_{14}H_{10}O_3NNa$ (263) Ber. Na 8,75 Gef. Na 8,41

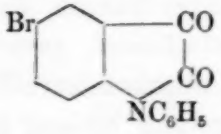
Phenylisatinsaures Natron wird von Wasserstoffperoxyd nach und nach in der Kälte unter Abscheidung von Phenylanthranilsäure entfärbt. Schneller findet die Oxydation in der Wärme oder bei Gegenwart von Natronlauge statt, wobei die gebildete Phenylanthranilsäure als Natriumsalz in Lösung bleibt.

Da Phenylanthranilsäure aus ihrem Natriumsalz durch Kohlensäure nicht ausgefällt wird, dürfte bei der Oxydation

mit Wasserstoffperoxyd ohne Zusatz von Natronlauge und in der Kälte die sich bildende Perkohlensäure die Ausscheidung der entstehenden Phenylanthranilsäure bewirken. Ein Versuch zeigte, daß phenylanthranilsaures Natron in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd durch Kohlensäure gefällt wird.

Die bei den verschiedenen Versuchen gewonnene, aus verdünntem Alkohol in weißen Nädelchen erhaltene Phenylanthranilsäure wurde durch den Schmp. 182° und die Farbreaktion[1]) der konzentrierten salzsauren Lösung mit Salpetersäure gekennzeichnet.

Phenyl-1-brom-5-isatin,



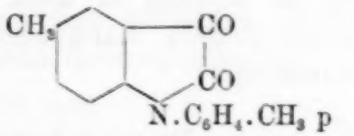
6,7 g (15 MM.) Phenyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol in 650 ccm Alkohol wurden tropfenweise bei etwa 50° mit n-Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion (Lackmus) versetzt, wobei 44,8 ccm verbraucht wurden (berechnet 45 ccm = 45 MM. bei Bildung von 15 MM. Phenyl-1-brom-5-isatinsaurem Natrium und 30 MM. Bromnatrium). Der nach Einengen der alkoholischen Lösung im Vakuum (um die Bildung von Brom-7-acridincarbonsäure-5 zu vermeiden) verbleibende Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure und Äther behandelt. Das aus der mit Kaliumbicarbonatlösung behandelten ätherischen Schicht durch Umkrystallisieren aus Eisessig gewonnene ziegelrote Krystallpulver schmilzt bei 205°.

7,714 mg Subst.: 0,315 ccm N (27°, 756 mm). — 0,1606 g Subst.: 0,0993 g AgBr.

$C_{14}H_8O_2NBr$ (302)	Ber. N 4,64	Br 26,35
	Gef. „ 4,62	„ 26,31

Phenyl-1-brom-5-isatin ist mäßig in Äther, weniger in Alkohol, leicht in heißem Eisessig löslich.

p-Tolyl-1-methyl-5-isatin,



wurde durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung auf das, durch Umsetzung von Di-p-tolylamid

[1]) Ann. Chem. 276, 44 (1893). Intensiv violette Färbung.

mit Oxalylchlorid in Äther bereitete, von etwas beigemengtem Dimethyl-2,7-acridin getrennte rohe Di-p-tolylamidooxalsäurechlorid gewonnen und stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, zinnoberrote Prismen vom Schmp. 184° dar.

0,2364 g Subst.: 11,3 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{16}H_{13}O_2N$ (251) Ber. N 5,57 Gef. N 5,49

Wenig in Äther, gut in der Hitze in Alkohol, Benzol und Aceton löslich.

Bei der Aufspaltung mit Sodalösung wird p-Tolyl-1-methyl-5-isatinsaures Natron, das aus Alkohol in citronengelben Nädelchen krystallisiert, gewonnen. Die Überführung in Dimethyl-2,7-acridin-carbonsäure-9, auch bei der Einwirkung stärkeren Alkalis, gelang bislang nicht. Das zur Gewinnung von p-Tolyl-1-methyl-5-isatin dienende Di-p-tolylamidooxalsäurechlorid wurde als solches durch Überführung in Di-p-tolylamidooxalsäure und Di-p-tolylamidooxalsäureanilid gekennzeichnet. Erstere stellt, aus Äther umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver dar, das bei schnellem Erhitzen bei 156° unter lebhafter Gasentwicklung schmilzt.

0,2988 g Subst.: 13,3 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N$ (269) Ber. N 5,20 Gef. N 4,98

Leicht in der Hitze in Äther, Alkohol und Benzol löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure geht beim Erhitzen in Rot, dann in Grün über.

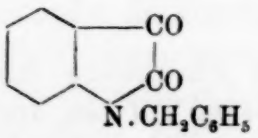
Di-p-tolylamidooxalsäureanilid, aus dem Chlorid mit Anilin in ätherischer Lösung gewonnen, stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nädelchen vom Schmp. 175° dar.

0,1914 g Subst.: 13,9 ccm N (18°, 769 mm).

$C_{22}H_{20}O_2N_2$ (344) Ber. N 8,14 Gef. N 8,41

Leicht in der Hitze in Äther, Alkohol und Benzol löslich; die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen rotgelb, dann wieder hellgelb mit schwach grünlicher Fluorescenz.

Benzyl-1-isatin,



wurde bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das rohe,

durch Umsetzung von Oxalylchlorid mit Benzylanilin hergestellte, von geringen Mengen Dibenzyloxanilid getrennte Benzyloxanilsäurechlorid in Schwefelkohlenstofflösung gewonnen und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den von Antrick[1]) angegebenen Schmp. 131°.

Das bei der Darstellung von Benzyloxanilsäurechlorid als Nebenprodukt gewonnene, quantitativ bei der Umsetzung von Oxalylchlorid mit überschüssigem Benzylanilin in Schwefelkohlenstoff in der Wärme zu gewinnende Dibenzyloxanilid stellt, aus letzterem umkrystallisiert, derbe Kryställchen vom Schmp. 172° dar.

0,2114 g Subst.: 12,5 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{28}H_{24}O_2N_2$ (420) Ber. N 6,66 Gef. N 6,79

Wenig in Äther, leicht in der Wärme in Alkohol und Schwefelkohlenstoff löslich.

Phenyl-α-naphthyl-amidooxalsäurechlorid,
$(C_{10}H_7\ \alpha)(C_6H_5)NCOCOCl$

durch mehrtägiges Erwärmen von Phenyl-α-Naphthylamin mit überschüssigem Oxalylchlorid in Äther. Aus diesem krystallisiert ein feines, rosa gefärbtes Krystallpulver vom Schmp. 105°.

0,2231 g Subst.: 0,1011 g AgCl. — 0,2043 g Subst.: 8,3 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{18}H_{12}O_2NCl$ (309) Ber. N 4,52 Cl 11,46
Gef. „ 4,68 „ 11,21

Mäßig in warmem Äther, leicht in heißem Benzol löslich.

Phenyl-α-naphthyl-amidooxalsäureäthylester,
$(C_{10}H_7\ \alpha)(C_6H_5)NCOCOOC_2H_5$

wurde durch Erwärmen einer ätherischen Lösung von rohem Phenyl-α-naphthyl-amidooxalsäurechlorid mit der gleichmolekularen Menge absoluten Alkohols gewonnen, und stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, ein etwas gelblich gefärbtes Krystallpulver dar, das bei 124° unter Dunkelfärbung schmilzt.

0,2792 g Subst.: 11,0 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{20}H_{17}O_3N$ (319) Ber. N 4,38 Gef. N 4,41

Mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich.

---

[1]) Ann. Chem. 227, 365 (1885).

Phenyl-α-naphthyl-amidooxalsäureanilid,
$(C_{10}H_7\ \alpha)(C_6H_5)N.CO.CONHC_6H_5$

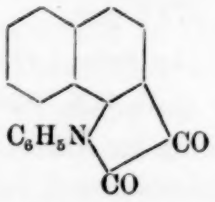
aus Phenyl-α-naphthyl-amidooxalsäurechlorid mit der doppeltmolekularen Menge Anilin in ätherischer Lösung. Aus Alkohol Krystallpulver vom Schmp. 168°.

0,2118 g Subst.: 13,81 ccm N (16°, 769 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_2$ (366) Ber. N 7,65 Gef. N 7,66

Wenig in Äther, in der Hitze gut in Alkohol löslich.

Phenyl-1-benzo-6,7-isatin,



entsteht in quantitativer Ausbeute beim Erwärmen von Phenyl-α-naphthylamidooxalsäurechlorid auf 140° oder bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf dasselbe in Schwefelkohlenstofflösung. Aus Aceton glänzende, tiefdunkelrote Säulchen vom Schmp. 217°.

0,1994 g Subst.: 8,5 ccm N (13°, 756 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ (273) Ber. N 5,13 Gef. N 4,99

Leicht in Aceton und in der Hitze in Alkohol und Benzol löslich.

Löst sich, unterschiedlich von den sich mit violettroter Farbe in konz. Schwefelsäure lösenden 4,5-Benzoisatinen in dieser mit grüner Farbe, während Phenyl-1-isatin und α-Naphthyl-1-isatin gelbrote Lösungen liefern.

Letzteres wurde, allerdings nur in einem Falle, beim Erhitzen von Phenyl-α-naphthylaminooxalsäurechlorid in kleiner Menge erhalten, wobei vielleicht Art und Höhe des Erhitzens eine Rolle spielten.

Aus Alkohol rotgelbe Säulchen vom Schmp. 176°.

9,486 mg Subst.: 0,391 ccm N (14°, 755 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ (273) Ber. N 5,13 Gef. N 4,87

α-Naphthyl-1-isatin ist wenig in Äther, schwer in Aceton, leicht in warmem Alkohol löslich.

Die Konstitution wurde durch Überführung in α-Naphthylanthranilsäure bei Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung erwiesen. Diese krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die den im Schrifttum[1]) angegebenen Schmelzpunkt von 208° und die dort vermerkten Eigenschaften zeigen.

10,55 mg Subst.: 0,473 ccm N (15°, 765 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$ (263) Ber. N 5,32 Gef. N 5,24

Phenyl-β-naphthyl-aminooxalsäurechlorid, $(C_{10}H_7\ \beta)(C_6H_5)NCOCOCl$

wurde durch Einwirkung überschüssigen Oxalylchlorids auf Phenyl-β-naphthylamin in ätherischer Lösung gewonnen, wobei Phenyl-1-benzo-4,5-isatin vom Schmp. 229° als Nebenprodukt erhalten wurde. Durch Eindunsten des ätherischen Filtrats im Vakuum wurde das Chlorid nach Umkrystallisieren aus Äther rein in feinen Nädelchen abgeschieden, die sich bei etwa 100° tiefrot zu färben beginnen und bei etwa 225° offenbar unter Übergang in das Phenyl-1-benzo-4,5-isatin schmelzen.

0,2103 g Subst.: 8,5 ccm N (18°, 760 mm). — 0,2194 g Subst.: 0,1003 g AgCl.

$C_{18}H_{12}O_2NCl$ (309) Ber. N 4,52 Cl 11,46
Gef. „ 4,64 „ 11,31

Leicht in Äther, Benzol und Aceton, nicht in Petroläther löslich. Schon bei längerem Erwärmen in Äther tritt Bildung von Isatin unter Rotfärbung ein.

Phenyl-β-naphthylaminooxalsäure, $(C_{10}H_7\ \beta)(C_6H_5)NCOCOOH$

wurde aus dem Chlorid durch Erwärmen mit einer wäßrigen Lösung von Na-bicarbonat und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Die mit Äther gedeckten, aus Alkohol umkrystallisierten Flocken stellen längliche Blättchen dar, die bei raschem Erhitzen bei 221° schmelzen, sich aber beim Aufbewahren zersetzen.

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1913**, II, 1097. D.R.P. 145189; Ber. **39**, 3239 (1906); Ann. Chem. **355**, 348 (1907).

0,2634 g Subst.: 8,5 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{18}H_{13}O_3N$ (291) Ber. N 3,58 Gef. N 3,66

Schwer in Äther, leicht in warmem Alkohol löslich. Das Natriumsalz, aus Alkohol krystallisiert, stellt ein weißes Krystallpulver dar.

0,2064 g Subst.: 0,0464 g Na_2SO_4.

$C_{18}H_{12}O_3NNa$ (313) Ber. Na 7,34 Gef. Na 7,27

Phenyl-β-naphthylamidooxalsäure-äthylester,
$(C_{10}H_7\beta)(C_6H_5)NCOCOOC_2H_5$
aus dem Chlorid durch Erwärmen mit Alkohol. Schmp. 103°.

0,2492 g Subst.: 9,6 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{20}H_{17}O_3N$ (319) Ber. N 4,38 Gef. N 4,40

Leicht in Äther und warmem Alkohol löslich.

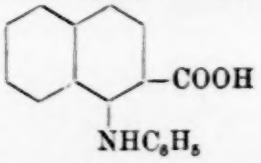
Phenyl-β-naphthyl-amidooxalsäure-anilid,
$(C_{10}H_7\beta)(C_6H_5)NCOCONHC_6H_5$
aus Phenyl-β-naphthyl-aminooxalsäurechlorid und Anilin in Äther beim Erwärmen. Aus Methylalkohol Krystallpulver vom Schmp. 219°.

0,1954 g Subst.: 13,5 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_2$ (366) Ber. N 7,65 Gef. N 7,95

Kaum in Äther, schwer in heißem Methyl- und Äthylalkohol löslich.

Phenylamido-1-naphthalincarbonsäure-2,



wurde durch Erwärmen von Phenyl-1-benzo-6,7-isatin in alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd gewonnen. Die beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure sich abscheidenden blaßgelben Flocken stellen aus Alkohol umkrystallisiert gelbliche Kryställchen vom Schmp. 236° dar.[1])

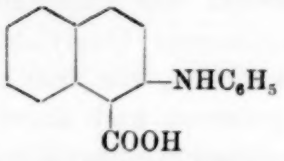
[1]) Für die Phenylamido-3-naphthalincarbonsäure-2 [Ber. 25, 2741 (1892)] ist der Schmelzpunkt zu 235—237° angegeben, so daß deren Konstitution nachgeprüft werden soll.

6,892 mg Subst.: 0,3146 ccm N (16°, 754 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$ (263) Ber. N 5,33 Gef. N 5,34

Leicht in warmem Äther und Alkohol, weniger in der Hitze in Benzol löslich.

Phenylamidonaphthalin-2-carbonsäure-1,



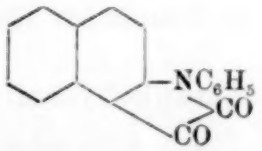
wurde durch Oxydation von Phenyl-1-benzo-4,5-isatinsaurem Natrium mit Wasserstoffperoxyd und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure gewonnen. Aus Alkohol rotbraune Kryställchen[1]), die bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 146° schmelzen.

12,250 mg Subst.: 0,559 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$ (263) Ber. N 5,33 Gef. N 5,32

Leicht in Äther und Alkohol löslich.

Phenyl-1-benzo-4,5-isatin,



Phenyl-β-naphthyl-aminooxalsäurechlorid wurde etwa eine Stunde auf 130° erhitzt, wobei sich unter reichlicher Salzsäureentwicklung das tiefrot gefärbte Isatin in fast quantitativer Ausbeute bildete. Aus viel Aceton umkrystallisiert, feine Nädelchen vom Schmp. 229°.[2])

0,2927 g Subst.: 13,5 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ (273) Ber. N 5,13 Gef. N 5,16

Wenig in Äther und Alkohol, leicht in der Hitze in Benzol, Aceton, Eisessig und Pyridin löslich.

---

[1]) Die Färbung blieb auch beim Krystallisieren unter Zusatz von Tierkohle bestehen.

[2]) J. Martinet u. A. Dansette, Chem. Zentralbl. **1929**, I, 1943, geben für das später von ihnen auf anderem Wege hergestellte Präparat den Schmp. 227° an.

Phenyl-1-benzo-4,5-isatin zeigt die Indopheninreaktion nicht, eine Ausnahme, die J. Martinet[1]) auch für das β-Naphthisatin festgestellt hat.

Di-β-naphthyl-amidooxalsäurechlorid,
$(C_{10}H_7\,\beta)_2NCOCOCl$,

wurde durch Behandeln von Di-β-naphthylamin in trockenem Äther mit überschüssigem Oxalylchlorid in der Kälte bei längerem Stehen gewonnen, von dem beigemengten β-Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin getrennt und durch Krystallisation aus mit Chlorwasserstoff gesättigtem Schwefelkohlenstoff in rosagefärbten Nädelchen erhalten. Diese schmelzen bei etwa 266°, wobei schon bei etwa 110°, wie die Dunkelrotfärbung zeigt, der Übergang in β-Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin beginnt.

0,2674 g Subst.: 9,0 ccm N (10°, 754 mm). — 0,2354 g Subst.: 0,0944 g AgCl.

$C_{22}H_{14}O_2NCl$ (359)	Ber. N 3,90	Cl 9,87
	Gef. „ 3,98	„ 9,92

Leicht in Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Benzol, kaum in Petroläther löslich.

Di-β-naphthylaminooxalsäure, $(C_{10}H_7\,\beta)_2NCOCOOH$,

wurde durch schwaches Erwärmen von Di-β-naphthylamidooxalsäurechlorid mit der doppelt molekularen Menge wäßriger Natronlauge und durch Zerlegung des Natriumsalzes mit verdünnter Salzsäure gewonnen.

Aus Äther glänzende Blättchen, die bei 169° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,3005 g Subst.: 11,1 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{23}H_{15}O_3N$ (341)	Ber. N 4,10	Gef. N 4,15

Nicht in Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich.

Di-β-naphthyl-amidooxalsäuremethylester,
$(C_{10}H_7\,\beta)_2NCOCOOCH_3$,

aus Säurechlorid und Methylalkohol beim Erwärmen. Aus Methylalkohol sechseckige Blättchen vom Schmp. 141°.

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1919**, III, 569.

0,1991 g Subst.: 7,4 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{23}H_{17}O_3N$ (355) Ber. N 3,94 Gef. 4,19

Wenig in Äther, leicht in der Hitze in Methylalkohol löslich.

Di-β-naphthyl-amidooxalsäureäthylester,
$(C_{10}H_7\,\beta)_2NCOCOOC_2H_5$,

aus Säurechlorid mit Äthylalkohol beim Erwärmen. Krystallpulver vom Schmp. 110°.

0,2298 g Subst.: 8,1 ccm N (16°, 738 mm).

$C_{24}H_{19}O_3N$ (369) Ber. N 3,80 Gef. N 3,97

Mäßig in Äther, leicht in der Hitze in Äthylalkohol löslich.

α,α-Di-β-naphthyloxamid, $(C_{10}H_7\,\beta)_2N.CO.CO.NH_2$,

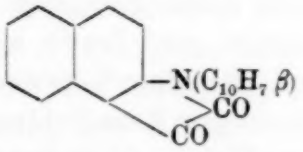
aus Di-β-naphthyloxalsäurechlorid mit wäßrigem Ammoniak beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Feine Nädelchen, die bei 228° unter Dunkelfärbung schmelzen.

0,1344 g Subst.: 9,6 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{22}H_{16}O_2N_2$ (340) Ber. 8,23 Gef. N 8,23

Kaum in Äther, auch in der Hitze in Alkohol schwer löslich.

β-Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin,



wurde durch trockenes Erhitzen von Di-β-naphthylamidooxalsäurechlorid auf 130° erhalten. Entsteht andererseits auch beim Erwärmen des Chlorids in unempfindlichen Lösungsmitteln, wie Äther, Aceton, Benzol usw.

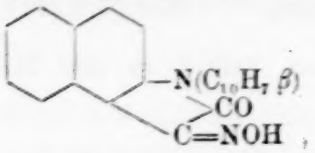
Aus Eisessig rote Nädelchen vom Schmp. 268°.

0,2122 g Subst.: 8,4 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{22}H_{13}O_2N$ (323) Ber. N 4,33 Gef. N 4,47

Nicht in Wasser, kaum in Äther, Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in der Hitze in Xylol, Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin löslich.

β-Naphthyl-1-benzo-4,5-isatoxim-3,



aus β-Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin in Eisessiglösung beim Erwärmen mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat unter Zusatz von Natriumacetat.

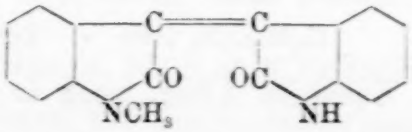
Die nach Abdestillieren der Hauptmenge des Lösungsmittels im Vakuum und Eingießen des Rückstandes in Wasser verbleibenden braunen Flocken stellen, aus heißem Xylol umkrystallisiert, braungelbe, büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 212° dar.

0,2798 g Subst.: 20,8 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{23}H_{14}O_2N_2$ (338) Ber. N 8,28 Gef. N 8,30

Wenig in Äther, Alkohol, Eisessig, leicht in Aceton und in der Hitze in Pyridin löslich.

Methyl-1-isoindigotin,



wurde durch Erwärmen äquimolekularer Mengen von Methyl-1-oxindol und Isatin in Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure[1]) gewonnen. Die beim Einengen der Lösung gewonnene Ausscheidung stellt, nochmals aus Eisessig umkrystallisiert, dunkelrote, glänzende Kryställchen vom Schmelzpunkt 223° dar.

Aus heißem Alkohol oder Benzol verfilzte Nädelchen.[2])

0,2454 g Subst.: 22,3 ccm N (20°, 748 mm).

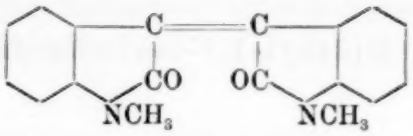
$C_{17}H_{12}O_2N_2$ (276) Ber. N 10,08 Gef. N 10,19

---

[1]) Vgl. Darstellung von Isoindigotin, Chem. Zentralbl. **1909**, I, 1576.

[2]) Diese stimmen offenbar mit dem von Wahl u. Bagard (Chem. Zentralbl. **1913**, I, 1606] aus Oxindol und Methylisatin erhaltenen, in braunen Nadeln krystallisierenden Farbstoff $C_{17}H_{12}O_2N_2$, für den kein Schmelzpunkt angegeben ist, überein.

Dimethyl-1,1′-isoindigotin,



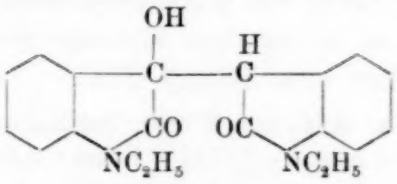
wurde durch Kochen von Methyl-1-oxindol mit p-Nitroso-dimethylanilin in geringem Überschuß in Eisessig gewonnen. Die sich bald dunkelrot färbende Lösung schied nach dem Erkalten dunkelrotbraune Nädelchen ab, die aus Eisessig umkrystallisiert bei 265° schmelzen.

0,2552 g Subst.: 0,6943 g CO_2, 0,1216 g H_2O. — 0,3020 g Subst.: 25,8 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{18}H_{14}O_2N_2$ (290)	Ber. C 74,23	H 4,86	N 9,65
	Gef. „ 74,52	„ 5,21	„ 9,65

Die gleiche Verbindung wurde bei Einwirkung von unterjodigsaurem Natron auf Methyl-1-oxindol erhalten.

Diäthyl-1,1′-dihydro-3,3′-oxy-3-isoindigotin,

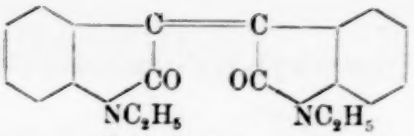


wurde durch Zusammenlagerung äquimolekularer Mengen Äthyl-1-oxindol und Äthyl-1-isatin in warmer alkoholischer Lösung bei Zusatz von etwas Piperidin erhalten. Die sich nach und nach abscheidenden Krystalle schmelzen, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 148° unter Dunkelrotfärbung und Gasentwicklung, wobei offenbar unter Abspaltung von Wasser Diäthyl-1,1′-isoindigotin gebildet wird.

4,476 mg Subst.: 0,3332 mg N (17°, 745 mm).

$C_{20}H_{20}O_3N_2$ (336)	Ber. N 8,33	Gef. N 8,58

Mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich. Aus der bei gelindem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure erhaltenen roten Lösung fielen bei Zugabe von Eis dunkelrote Flocken aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig als Diäthyl-1,1′-isoindigotin vom Schmp. 175° gekennzeichnet wurden.

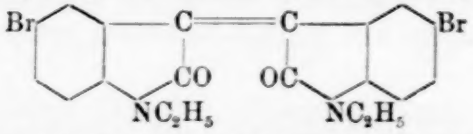
Diäthyl-1,1′-isoindigotin, 

wurde durch Kochen einer Lösung von Äthyloxindol mit einem Überschuß von p-Nitros-dimethylanilin in Eisessig gewonnen. Die bei Zusatz von Wasser ausfallenden Flocken stellen, aus Eisessig umkrystallisiert, dunkelrote Nädelchen vom Schmelzpunkt 175° dar.

0,526 mg Subst.: 0,500 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{20}H_{18}O_2N_2$ (318) Ber. N 8,81 Gef. N 9,01

Kaum in Äther und kaltem, leichter in warmem Alkohol löslich.

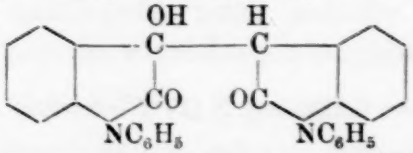
Diäthyl-1,1′-dibrom-5,5′-isoindigotin, 

wurde durch Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf Äthyl-1-brom-5-oxindol in kochendem Eisessig gewonnen. Dunkelviolettrote Nädelchen vom Schmp. 274°.

10,040 mg Subst.: 0,513 ccm N (16°, 760 mm). — 11,378 mg Subst.: 0,561 ccm N (17°, 751 mm). — 0,1751 g Subst.: 0,1374 g AgBr.

$C_{20}H_{16}O_2N_2Br_2$ (476)	Ber. N 5,89		Br 33,58
	Gef. „ 6,03	5,87	„ 33,39

Nicht in Äther, wenig in heißem Alkohol, gut in heißem Eisessig löslich.

Diphenyl-1,1′-dihydro-3,3′-oxy-3-isoindigotin, 

aus äquimolekularen Mengen Phenyl-1-oxindol und Phenyl-1-isatin in warmer alkoholischer Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Piperidin.[1]) Die nach einigen Stunden abgeschiedenen

[1]) Wird andererseits auch neben Phenyl-1-oxindol bei längerem Erhitzen von Chloracetyl-diphenylamid mit Aluminiumchlorid im offenen Kolben auf etwa 170° erhalten.

Krystalle schmelzen bei 172° unter Rotfärbung (offenbar unter von Bildung Diphenyl-1,1′-isoindigotin).

5,494 mg Subst.: 0,312 ccm (23°, 748 mm).

$C_{28}H_{20}O_3N_2$ (432) Ber. N 6,48 Gef. N 6,48

Diphenyl-1,1′-dihydro-3,3′-oxy-3-isoindigotin ist nicht in Wasser, wenig in Äther, gut in heißem Alkohol und Eisessig löslich.

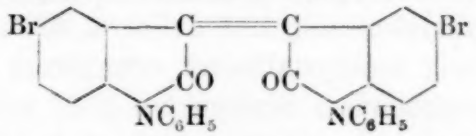
Bei Einwirkung von mäßig warmer konz. Schwefelsäure oder Kochen mit Essigsäureanhydrid wird Diphenyl-1,1′-isoindigotin[1]) erhalten; dieses entsteht anderseits auch bei der Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf Phenyloxindol in Eisessig. Schmp. 314°.

4,648 mg Subst.: 0,2714 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{28}H_{18}O_2N_2$ (414) Ber. N 6,76 Gef. N 6,82

Diphenyl-1,1′-dihydro-3,3′-oxy-3-isoindigotin liefert beim Erwärmen in Eisessig mit konz. Salpetersäure Phenylanthranilsäure[2]) vom Schmp. 182°.

Diphenyl-1,1′-dibrom-5,5′-isoindigotin,



durch Einwirkung von p-Nitroso-dimethylanilin auf Phenyl-1-brom-5-oxindol in kochendem Eisessig.

Schon in der Hitze dunkelrotviolette Ausscheidung, die bei 360° noch nicht schmilzt.

9,394 mg Subst.: 0,405 ccm N (19°, 753 mm) — 0,1707 g Subst.: 0,1112 g AgBr.

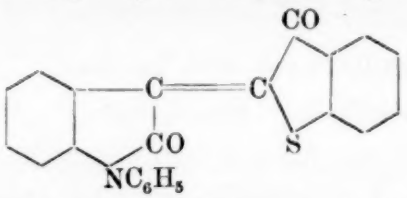
$C_{28}H_{16}O_2N_2Br_2$ (552) Ber. N 4,89 Br 27,94
Gef. „ 4,99 „ 27,72

Nahezu unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; aus heißem Nitrobenzol feine dunkelrotviolette Nädelchen.

---

[1]) Vgl. Ber. 47, 2121 (1914).
[2]) Ann. Chem. 276, 43 (1893) usw.

[Phenyl-1-indol]-3-[thionaphthen]-2′-indirubin,



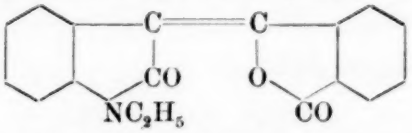
wurde durch Erwärmen von Phenyl-1-isatin mit β-Oxythionaphthen in wenig Alkohol unter Zusatz von Soda erhalten. Aus Benzol dunkelrote Nadeln, aus Ligroin leuchtendrote Nädelchen. Schmp. 237°.

0,2346 g Subst.: 8,7 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{22}H_{13}O_2NS$ (355) Ber. N 3,95 Gef. N 4,13

Wenig in Äther, mäßig in heißem Ligroin, leicht in der Hitze in Benzol löslich.[1])

Äthyl-1-phthaliden-3-oxo-2-(indol-dihydrid-2,3)



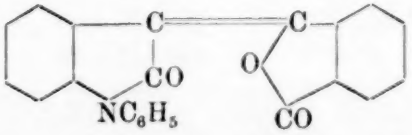
durch Erhitzen von äquimolekularen Mengen von Äthyl-1-oxindol und Phthalsäureanhydrid auf etwa 200°. Die Schmelze stellt, aus Eisessig umkrystallisiert, orangerote Nädelchen dar, die unter vorhergehendem Sintern bei 208° schmelzen.

5,270 mg Subst.: 0,236 ccm N (13°, 738 mm).

$C_{18}H_{13}O_3N$ (291) Ber. N 4,82 Gef. N 5,17

Wenig in Äther und Alkohol, schwer in kaltem, leicht in heißem Eisessig löslich.

Phenyl-1-phthaliden-3-oxo-2-(indol-dihydrid-2,3),



durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Phthalsäureanhydrid

[1]) P. Friedländer u. K. Kunz, Ber. 55, 1606 (1922) haben später den gleichen Körper aus N-Phenyl-isatin mit 3-Oxythionaphthen kombiniert, geben aber keinen Schmelzpunkt an.

und Phenyl-1-oxindol auf 250°. Die erstarrte Schmelze lieferte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig orangerote Krystallblättchen vom Schmp. 246°.

5,338 mg Subst.: 0,2019 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{22}H_{13}O_3N$ (339) Ber. N 4,13 Gef. N 4,44

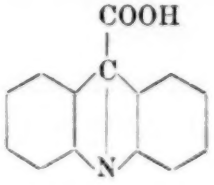
Schwer löslich in heißem Eisessig. Der Phthalsäureanhydridrest des Kondensationsproduktes wird beim Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbade aufgespalten. Die beim Ansäuern des Filtrats ausgefällten Flocken stellen, aus Benzol umkrystallisiert, ein gelbliches Krystallpulver dar, das bei 171° unter Orangefärbung [wobei wieder Rückbildung von Phenyl-1-phthaliden-3-oxo-2-(indol-dihydrid-2,3)] schmilzt.

5,676 mg Subst.: 0,1983 ccm N (17°, 761 mm).

$C_{22}H_{15}O_4N$ (357) Ber. N 3,92 Gef. N 4,11

Die Säure ist leicht in Soda, Alkohol und Eisessig, wenig in kaltem, besser in heißem Benzol löslich. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen auf etwa 100°, sowie in siedendem Essigsäureanhydrid mit gelbroter Farbe, wobei offenbar wieder Anhydridbildung eintritt.

Acridyl-9-carbonsäure,



Das Natriumsalz derselben wurde durch Erhitzen von phenyl-1-isatinsaurem Natrium auf 250° erhalten. Die beim Ansäuern der filtrierten wäßrigen Lösung gewonnenen gelben Flocken ergaben, aus Eisessig umkrystallisiert, gelbe rhombische Blättchen vom Schmp. 295°, die durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe mit einem von A. Bernthsen und F. Mulerth durch Oxydation von Acridinaldehyd mit Silberoxyd erhaltenen Vergleichspräparat[1]) als Acridyl-9-carbonsäure gekennzeichnet werden konnten.

[1]) Ber. **20**, 1549 (1887), für dessen Überlassung ich auch an dieser Stelle bestens danke.

0,2807 g Subst.: 15,3 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{14}H_9O_2N$ (223) Ber. N 6,27 Gef. N 6,17

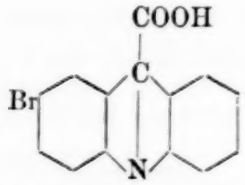
Eine Probe, auf 300° erhitzt, ergab Acridin vom Schmp. 107°.

Die bei Oxydation mit Wasserstoffperoxyd nach Krystallisation aus Alkohol erhaltenen feinen Blättchen vom Schmelzpunkt gegen 350° erwiesen sich als Acridon.

Bei der Oxydation von Phenylisatin mit Chromsäure entsteht neben Acridin-9-carbonsäure Acridon je nach den Bedingungen.

Acridyl-9-carbonsäure entsteht auch beim Kochen von Phenyl-1-isatin mit konz. Salzsäure.

Brom-7-acridincarbonsäure-9,

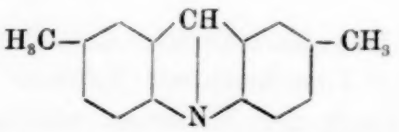


Bei der Bildung von Phenyl-1-brom-5-isatin aus Phenyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol mit Natronlauge entstand als Nebenprodukt in geringer Menge Brom-7-acridincarbonsäure-9, die durch Behandeln des Rohproduktes mit Bicarbonatlösung, Ansäuern derselben und Krystallisation der ausfallenden gelben Flocken aus Eisessig rein (Schmp. 278° unter Gasentwicklung) gewonnen wurde.

8,872 mg Subst.: 0,343 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{14}H_8O_2NBr$ (302) Ber. N 4,64 Gef. N 4,45

Dimethyl-2,7-acridin,



wurde als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf Di-p-tolylamin in Form des Hydrochlorids erhalten. Aus Alkohol citronengelbe Blättchen, die sich bei etwa 265° schwarz zu färben beginnen und unscharf bei 275° schmelzen.

0,1892 g Subst.: 0,1105 g AgCl.

$C_{15}H_{14}NCl$ (243) Ber. Cl 14,56 Gef. Cl 14,45

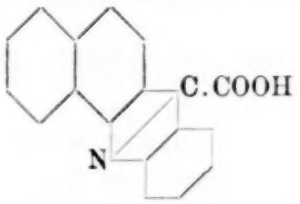
Scheidet sich aus wäßriger Lösung auf Zusatz von konz. Salzsäure in feinen Nädelchen ab. Dimethyl-2,7-acridin stimmt,

aus dem salzsauren Salz mit Sodalösung in Freiheit gesetzt und aus Alkohol umkrystallisiert, in den Eigenschaften und der Analyse mit den Angaben im Schrifttum[1]) überein.

0,1966 g Subst.: 0,6287 g CO_2, 0,1207 g H_2O. — 0,1169 g Subst.: 6,6 ccm N (12°, 740 mm).

$C_{15}H_{13}N$ (207)	Ber. C 86,95	H 6,28	N 6,76
	Gef. „ 87,21	„ 6,87	„ 6,49

Benzo-5,6-acridylcarbonsäure-9,



aus Phenyl-1-benzo-6,7-isatin beim Erwärmen mit Natronlauge, Ausfällen mit Salzsäure und Krystallisation aus Eisessig. Feine, citronengelbe Nädelchen, die bei raschem Erhitzen bei 286° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung schmelzen.[2])

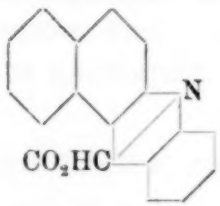
0,2750 g Subst.: 13,2 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ (273) Ber. N 5,13 Gef. N 5,29

Kaum in Äther, schwer in heißem Alkohol, gut in der Hitze in Eisessig löslich.

Liefert im Luftbad auf 300° erhitzt Benzo-5,6-acridin[3]) vom Schmp. 108°.

Benzo-7,8-acridincarbonsäure-9[4]),



[1]) Ber. **36**, 590 u. 1018 (1903).

[2]) Ber. **55**, 3682 (1922) wird der Schmelzpunkt etwas niedriger angegeben.

[3]) Vgl. Ber. **37**, 2924 (1904) und Ann. Chem. **355**, 349 (1907).

[4]) Vgl. dazu die späteren Feststellungen Ber. **58**, 1960 (1925); Chem. Zentralbl. **1927**, II, 1089, D.R.P. 446543; **1929**, I, 1943.

Phenyl-1-benzo-4,5-isatin wurde mit wäßrigem Alkali so lange erwärmt, bis die rote Farbe des isatinsauren Natriums in die blaßgelbe des Benzo-7,8-acridylcarbonsauren Natriums umgeschlagen war. Die freie Säure fiel beim Ansäuern des Natriumsalzes in gelben Flocken aus, die ohne weitere Reinigung bei raschem Erhitzen bei 276° schmelzen (Gasentwicklung und Braunfärbung).

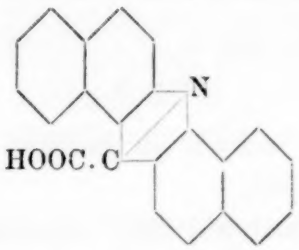
0,3155 g Subst.: 13,9 ccm N (14°, 760 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ (273) Ber. N 5,12 Gef. N 5,15

Unlöslich in Äther und Aceton, schwer in Alkohol und Eisessig löslich.

Zur weiteren Kennzeichnung wurde die Benzo-7,8-acridylcarbonsäure-9 durch Erhitzen auf 280° in das bei 131° schmelzende Benzo-7,8-acridin, schwach gelbe glänzende Nädelchen, wie im Schrifttum angegeben, übergeführt.

Dibenzo-1,2-7,8-acridylcarbonsäure-9,



β-Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin wurde in alkoholischer Aufschlämmung mit Natriumäthylat zum Sieden erhitzt. Die beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure sich abscheidenden hellgelben Flocken schmelzen, rasch erhitzt, unter Gasentwicklung bei 232°[1]), wobei unter Abspaltung von Kohlensäure Dibenzo-1,2-7,8-acridin entsteht.

0,3812 g Subst.: 13,5 ccm N (10°, 748 mm).

$C_{22}H_{13}O_2N$ (323) Ber. N 4,33 Gef. N 4,17

Nicht in Wasser, Äther und Alkohol, sehr schwer in Xylol und Eisessig löslich.

---

[1]) Ber. 58, 1960 (1925) wird der Schmelzpunkt zu 260°, Chem. Zentralbl. 1927, II, 1090 zu 240° angegeben.

Bei einem Versuch, Dibenzo-1,2-7,8-acridylcarbonsäure-9 aus Nitrobenzol umzukrystallisieren, wurden beim Behandeln der Ausscheidung mit Alkohol neben Dibenzo-1,2-7,8-acridin vom Schmp. 217° gelbe feine Nädelchen erhalten, die bei 300° noch nicht schmelzen und untersucht werden müssen.

Das Natriumsalz der Dibenzo-1,2-7,8-acridylcarbonsäure-9 fiel beim Erkalten der heißen Lösung von β-Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin in überschüssiger Natronlauge in Form von blaßgelben Nädelchen aus, die vorsichtig mit Alkohol gewaschen wurden.

0,2383 g Subst.: 0,0472 g Na_2SO_4.

$C_{22}H_{12}O_2NNa$ (345) Ber. Na 6,66 Gef. Na 6,41

Mitteilung aus dem Chem.-technolog. Institut der Universität Belgrad

Zur Darstellung von 4-Nitro-naphthalin-1-sulfochlorid

Von **W. Brunetti**

(Eingegangen am 22. Juni 1930)

Cleve[1]) hat beim Nitrieren von α-Naphthalin-sulfonsäure in kleinen Mengen als Nebenprodukt die 1-Nitro-naphthalin-4-sulfonsäure erhalten, die beim Behandeln mit PCl_5 das 1-Nitro-naphthalin-4-sulfochlorid lieferte. Erdmann[2]) nitrierte das α-Naphthalin-sulfochlorid, konnte aber trotz eifriger Bemühungen das Chlorid der p-Nitro-naphthalin-sulfonsäure nicht entdecken.

Ganz rein und völlig frei von Isomeren erhält man dieses Chlorid jedoch, wenn man, vom 4-Nitro-1-amino-naphthalin ausgehend, daraus zuerst nach der eleganten Methode von Gattermann[3]) die 4-Nitro-naphthalin-1-sulfinsäure darstellt und diese dann durch Behandeln mit Chlor in 4-Nitro-naphthalin-1-sulfochlorid überführt.

Die als Zwischenprodukt entstehende 4-Nitro-naphthalin-1-sulfinsäure ist eine von den 14 theoretisch möglichen Isomeren, von denen bis jetzt nur die peri-Nitro-naphthalin-1-sulfinsäure von Erdmann[4]) beschrieben worden ist.

Das für die vorliegende Arbeit erforderliche p-Nitro-naphthylamin wurde nach der Vorschrift von E. Lellmann und A. Remy[5]) dargestellt. Die Nitrierung des acetylierten α-Naphthylamins wurde bei 30—32° ausgeführt. Das hierbei resultierende Gemisch von o- und p-Verbindung wurde nach E. Lellmann[6]) verseift und dann nach Meisenheimer und

[1]) Ber. **23**, 958 (1890).
[2]) Ann. Chem. **275**, 250 (1893).
[3]) Ber. **32**, 1136 (1899).
[4]) Ann. Chem. **275**, 305 (1893).
[5]) Ber. **19**, 796 (1886).
[6]) Ber. **20**, 892 (1887).

Patzig[1]) das p-Nitro-naphthylamin von o-Nitro-acetnaphthalid getrennt.

Beschreibung der Versuche

4-Nitro-naphthalin-1-sulfinsäure, $C_{10}H_7O_4NS$

18 g 4-Nitro-1-naphthylamin wurden in einer Mischung von 40 g konz. HCl und 150 g Wasser suspendiert und unter Eiskühlung (Einwurf von Eisstücken) mit einer Lösung von 9 g Natriumnitrit in 50 g Wasser bis zum Eintritt der Jodkaliumstärke in Reaktion versetzt. Die so erhaltene Diazolösung ließ man aus einem Tropftrichter in eine nicht abgekühlte, gesättigte Lösung von schwefliger Säure in Wasser (250 ccm), die mit etwa 80 g Kupferposte versetzt war und mit Hilfe einer Turbine gut umgerührt wurde, einfließen. Während der Reaktion wird das durch die lebhafte N-Entwicklung mitgerissene Schwefeldioxyd durch fortdauerndes Einleiten immer wieder ergänzt.

Die entstandene Sulfinsäure befindet sich der Hauptsache nach in dem Niederschlag. Zu ihrer Gewinnung filtriert man das Reaktionsgemisch. Der Niederschlag wird mit etwas Wasser nachgewaschen und auf dem Wasserbade rasch mit wäßrigem Ammoniak behandelt, und der filtrierte Auszug dann allmählich in kalte konz. Salzsäure eingegossen. Die Sulfinsäure scheidet sich dabei in hellgelben Flocken aus. Aus dem Filtrat und

---

[1]) Ber. **39**, 2541 (1900); vgl. auch Morgan u. Mickleitwait, Journ. Chem. Soc. London 87, 928 (Chem. Zentralbl. **1905**, II, 320). — Anmerkung. Meisenheimer und Patzig scheiden aus dem Reaktionsgemisch mit Benzol noch eine weitere Menge der Nitroverbindung aus. Bei näherer Untersuchung dieser Ausscheidung konnte ich feststellen, daß sie aus reiner o-Verbindung bestand. Die p-Verbindung scheidet sich, da schwerer löslich, schon beim Nitrieren vollständig aus. Es scheint, daß beim Nitrieren sich zuerst die p-Verbindung bildet und erst nach einer gewissen Zeit die o-Verbindung, denn unter dem Mikroskop konnte ich beobachten, daß die Krystalle der p-Verbindung, die sich aus dem Reaktionsgemisch zuerst abscheiden, sich nach kurzer Zeit plötzlich spalten und in die gelben Nadeln der o-Verbindung umwandeln. Wahrscheinlich geht also die Nitrogruppe zunächst in p-Stellung, wandert dann aber zum Teil in die o-Stellung, und zwar bis ein Gleichgewichtszustand eintritt, bei dem das Verhältnis zwischen den beiden Isomeren konstant wird. Tatsächlich konnte auch festgestellt werden, daß beim Nitrieren nach der oben angegebenen Methode stets ein Gemisch von gleichen Teilen der o- und p-Verbindung erhalten wird.

dem Waschwasser kann man nach der Methode von J. Thomas[1]) noch etwas Sulfinsäure als Eisensalz gewinnen.

Die 4-Nitro-naphthalin-1-sulfinsäure ist leicht löslich, in Alkohol, Äther, Essigester, Eisessig, Aceton, schwer löslich in Chloroform und Benzol. Aus warmem Wasser krystallisiert sie in schönen gelben Nadeln. Schmp. 131° (unkorr.)

0,2456 g Subst.: 0,2396 g $BaSO_4$

$C_{10}H_7O_4NS$ Ber. S 13,52 Gef. S 13,40

4-Nitro-naphthalin-1-sulfochlorid, $C_{10}H_6O_4NClS$

12 g 4-Nitro-naphthalin-1-sulfinsäure werden in einer Lösung von 5 g KOH und 110 ccm Wasser gelöst und in die neutral reagierende Flüssigkeit ein rascher Chlorstrom[2]) (aus 50 g Kaliumpermanganat und 300 ccm Salzsäure entwickelt) bei etwa 30° eingeleitet. Durch fortwährendes Schütteln der Lösung sorgt man für gute Mischung. Das Chlor, von welchem ein großer Teil entweicht, muß immer in Überschuß vorhanden sein. Die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich dann alsbald, und es scheidet sich ein körniger, rotbrauner Niederschlag aus. Derselbe wurde in heißem Chloroform gelöst (1:6) und in einer Krystallisierschale freiwillig verdunsten gelassen, wobei sich der 4-Nitro-naphthalin-1-sulfochlorid in langen Nadeln ausscheidet, die auf der Nutsche abgesaugt und mit etwas kaltem Chloroform nachgewaschen wurden.

Die aus Benzol umgelösten Krystalle besitzen den Schmp. 99° (unkorr.), den auch Cleve[3]) angibt.

0,2624 g Subst.: 0,2257 g $BaSO_4$. — Subst.: 0,1362 g AgCl.

$C_{10}H_6O_4NClS$	Ber. Cl 13,07	S 11,82
	Gef. „ 12,84	„ 11,81

Orientierende Versuche ergaben, daß sich das p-Nitro-naphthalin-1-sulfochlorid mit aromatischen Aminen (Anilin, p-Toluidin, p-Phenylendiamin, α-Naphthylamin) und Aminosäuren glatt kondensiert.

---

[1]) Journ. chem. Soc. London **95**, 342—345 (1909)

[2]) Analog der Darstellung von o-Toluol-sulfochlorid nach F. Ullmann u. A. Lehmer, Ber. **38**, 732 (1905).

[3]) Ber. **23**, 958 (1890)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Die Stellung von Beryllium und Magnesium im periodischen System der Elemente

Von **Paul Pfeiffer, Theodor Fleitmann u. Rudolf Hansen**

(Eingegangen am 4. August 1930)

Schon seit Jahrzehnten wird immer wieder die Frage erörtert, ob in der langperiodischen Form des natürlichen Systems der Elemente Beryllium und Magnesium zweckmäßiger zur Zink- oder zur Calciumfamilie gerechnet werden, ob man also die Reihe

Be Mg Zn Cd Hg

oder aber besser

Be Mg Ca Sr Ba

bildet.

Eine Einigung über diese Frage ist auch heute noch nicht erzielt, so daß es berechtigt erscheint, neues experimentelles Material beizubringen.

Die vorliegende Mitteilung enthält das Ergebnis einer kleinen, experimentellen Untersuchung, welche die Stellung des Berylliums und Magnesiums im periodischen System vom komplexchemischen Standpunkt aus beleuchtet.

Als besonders geeignet für unseren Zweck haben sich die wasserhaltigen und ammoniakalischen Metallsalze aromatischer Sulfonsäuren erwiesen, die, soweit sie schon von anderer Seite beschrieben worden sind, erneut dargestellt und analysiert wurden, um so ein gut vergleichbares Material in den Händen zu haben.

Von der α-Naphthalinsulfonsäure leiten sich die folgenden, bei Zimmertemperatur beständigen Metallsalzhydrate des Berylliums, Magnesiums, Zinks, Cadmiums, Calciums[1]) und Strontiums ab:

[1]) In der Literatur ist ein Dihydrat beschrieben (Beilstein, Aufl. IV, Bd. XI, S. 156.

$[Be(OH_2)_4](O.SO_2.C_{10}H_7\alpha)_2$ $Ca(O.SO_2.C_{10}H_7\alpha)_2$, $^1/_2 H_2O$
$[Mg(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\alpha)_2$ $Sr(O.SO_2.C_{10}H_7\alpha)_2$, $1 H_2O$
$[Zn(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_6\alpha)_2$
$[Cd(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\alpha)_2$

Wie man sieht, schließen sich Beryllium und Magnesium in ihren Hydraten, die zu den Einlagerungsverbindungen zu rechnen sind, ganz dem Zink und Cadmium an, während Calcium und Strontium, deren Salze nur einen geringen Wassergehalt besitzen, abseits stehen.

Die gleiche Gruppierung der Metalle ergibt sich aus der Zusammensetzung der zugehörigen Ammoniakate; sie entstehen beim Überleiten von trockenem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur über die wasserfreien Salze. Während das wasserfreie Calcium- und das wasserfreie Strontiumsalz überhaupt kein Ammoniak addieren, gehen die Salze von Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium in die folgenden Ammoniakate über:

$[Be(NH_3)_4](O.SO_2.C_{10}H_7\alpha)_2$
$[Mg(NH_3)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\alpha)_2$
$[Zn(NH_3)_4](O.SO_2.C_{10}H_7\alpha)_2$
$[Cd(NH_3)_6](O.SO_2.C_{10}H_6\alpha)_2$

Dieser Unterschied im Verhalten beider Salzreihen ist um so charakteristischer, als nach Goldschmidt Calcium und Cadmium fast den gleichen Ionenradius haben. Recht interessant ist auch der Befund, daß in den vier Ammoniakaten die Metalle alternierend 4- und 6-zählig sind.[1])

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei den Salzen der β-Naphthalinsulfonsäure:

Hydrate[2])

$[Be(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\beta)_2$ $Ca(O.SO_2.C_{10}H_7\beta)_2$, $1 H_2O$
$[Mg(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\beta)_2$ $Sr(O.SO_2.C_{10}H_7\beta)_2$, $1 H_2O$
$[Zn(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\beta)_2$
$[Cd(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_6\beta)_2$

---

[1]) Die Hydroxyde von Be, Mg, Zn und Cd zeigen gegen Alkali ebenfalls ein alternierendes Verhalten. $Be(OH)_2$ und $Zn(OH)_2$ sind im Gegensatz zu $Mg(OH)_2$ und $Cd(OH)_2$ in wäßrigem Alkali löslich.

[2]) Über die Zusammensetzung der Hydrate von Mg, Zn, Cd und Sr vgl. auch Ephraim u. Pfister, Helv. VIII, S. 229; für das Hydrat des Zinksalzes gibt Ephraim vier Moleküle Wasser an.

Ammoniakate

$[Be(NH_3)_4](O.SO_2.C_{10}H_7\beta)_2$
$[Mg(NH_3)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\beta)_2$
$[Zn(NH_3)_4](O.SO_2.C_{10}H_7\beta)_2$
$[Cd(NH_3)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\beta)_2$.

Wiederum stellen sich Beryllium und Magnesium ganz dem Zink und Cadmium an die Seite, zeigen aber keine Beziehungen zum Calcium und Strontium, deren β-Naphthalinsulfonate nur Monohydrate geben und kein Ammoniak addieren; wiederum finden wir auch hier, daß sich in den Ammoniakaten Beryllium und Zink (Zähligkeit 4) und Magnesium und Cadmium (Zähligkeit 6) koordinativ entsprechen.

Sehen wir davon ab, daß wasserfreies Calciumbenzolsulfonat ein Molekül Ammoniak addiert, so bieten die Hydrate und Ammoniakate der Benzolsulfonsäure nichts wesentlich Neues.

Hydrate[1])

$[Be(OH_2)_6](O.SO_2.C_6H_5)_2$ $Ca(O.SO_2.C_6H_5)_2$, $1\,H_2O$
$[Mg(OH_2)_6](O.SO_2.C_6H_5)_2$ $Ba(O.SO_2.C_6H_5)_2$, $1\,H_2O$
$[Zn(OH_2)_6](O.SO_2.C_6H_5)_2$
$[Cd(OH_2)_6](O.SO_2.C_6H_5)_2$

Ammoniakate

$[Be(NH_3)_4](O.SO_2.C_6H_5)_2$ $Ca(O.SO_2.C_6H_5)_2$, $1\,NH_3$
$[Mg(NH_3)_6](O.SO_2.C_6H_5)_2$ $Ba(O.SO_2.C_6H_5)_2$, $0\,NH_3$
$[Zn(NH_3)_4](O.SO_2.C_6H_5)_2$
$[Cd(NH_3)_6](O.SO_2.C_6H_5)_2$

Auch die p-Toluolsulfonate zeigen prinzipiell das gleiche Bild. Nur daß hier das Calciumsalz ein Tetrahydrat und ein Diammoniakat gibt.

Hydrate

$[Be(OH_2)_6](O.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$ $Ca(O.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$, $4\,H_2O$[3])
$[Mg(OH_2)_6](O.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$ $Sr(O.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$, $1\,H_2O$
$[Zn(OH_2)_6](O.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$[2])
$[Cd(OH_2)_6](O.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$[2])

---

[1]) Die Hydrate von Mg, Zn, Cd, Ca und Ba sind auch schon von anderer Seite beschrieben worden; vgl. Beilstein, Aufl. IV, Bd. XI, S. 28; Ephraim gibt für das Cadmiumsalz 7 Moleküle H_2O an.

[2]) Über die Darstellung dieser Salze vgl. Beilstein, Aufl. IV, Bd. XI, S. 99.

[3]) Vgl. hierzu auch Beilstein, a. a. O.

Ammoniakate

$[Be(NH_3)_4](O.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$ $Ca(O.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2, 2NH_3$

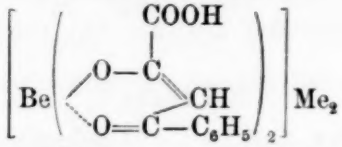
$[Mg(NH_3)_6](O.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$

Die von uns neu dargestellten Berylliumsalze drängen von selbst die Frage nach der koordinativen Wertigkeit dieses Metalls auf.

Beryllium, dem sich in der ersten kleinen Periode des natürlichen Systems der Elemente Bor, Kohlenstoff und Stickstoff anschließen, hat wie diese im allgemeinen die Koordinationszahl 4. Das zeigen ohne weiteres die folgenden ganz verschiedenartigen Verbindungen:

$[BeF_4]Me_2$ $[Be(OR)_4]Me_2$

$[Be(NH_3)_4]Cl_2$ $[Be(NH_2.CH_3)_4]Cl_2$ $[Be\ en_2]Cl_2$



Die gleiche Koordinationszahl 4 kommt dem Beryllium auch in unseren Ammoniakaten der Berylliumsulfonate zu, die ganz allgemein der Formel:

$$[Be(NH_3)_4](O.SO_2.R)_2$$

entsprechen. Auch das Hydrat des Beryllium-α-naphthalinsulfonats gehört dem gleichen Vierertypus an:

$$[Be(OH_2)_4](O.SO_2.C_{10}H_7\ \alpha)_2$$

Dagegen enthalten die Berylliumsalze der β-Naphthalinsulfonsäure, der Benzolsulfonsäure und der p-Toluolsulfonsäure je sechs Moleküle Wasser, sind also Hexaquosalze der Formel:

$$[Be(OH_2)_6](O.SO_2.R)_2,$$

ganz in Analogie mit den Magnesium-, Zink- und Cadmiumsalzen der Reihe, denen sich noch, wie vor allem Ephraim gezeigt hat[1]), in der ersten großen Periode der Elemente die Salze der Metalle Cu, Ni, Co, Fe und Mn anschließen. Wir haben also die folgende lückenlose Reihe von Metallen, deren Sulfonate Hexaquosalze geben[2]):

---

[1]) Vgl. auch den experimentellen Teil.

[2]) Sehen wir vom Beryllium ab, so sind es dieselben Elemente, welche Doppelvitriole der Formel $[Me^{II}(OH_2)_6](SO_4)_2Me^{I}$ geben.

						Be
						Mg
Mn	Fe	Co	Ni	Cu		Zn
						Cd

Koordinativ sechs-wertiges Beryllium ist sonst noch nicht mit Sicherheit bekannt. Daß diese Zahl trotz des recht kleinen Atomvolumens des Berylliums hier auftritt, wird wohl in erster Linie durch die Weiträumigkeit der Sulfonsäurereste verursacht[1]); diese hüllen im Krystallgitter die Berylliumatome in relativ großem Abstand ein und bilden so einen Hohlraum, in welchem Platz für eine größere Zahl von Wasserstoffmolekülen ist.

Bei der Borwolframsäure, $[BO_6(WO_3)_{12}]H_9$, ist die anomal hohe Zähligkeit sechs des Zentralatoms wohl auf ähnliche Ursachen zurückzuführen.

Die in der Zusammensetzung unserer wasser- und ammoniakhaltigen Sulfonate recht scharf zum Ausdruck kommende Zugehörigkeit des Berylliums und Magnesiums zur Zinkfamilie finden wir auch bei zahlreichen sonstigen Molekülverbindungen dieser Metalle wieder. Man braucht ja nur an die Sulfate:

$[Mg(OH_2)_6]SO_4, H_2O$ $[Zn(OH_2)_6]SO_4, H_2O$,

an die Doppelsulfate:

$[Mg(OH_2)_6](SO_4)_2K$ $[Zn(OH_2)_6](SO_4)_2K$
$[Cd(OH_2)_6](SO_4)_2K$,

an die Doppelnitrate:

$[La(NO_3)_6]_2Mg_3, 24H_2O$ $[La(NO_3)_2]_2Zn_3, 24H_2O$

und an die Doppeloxyde der Spinellgruppe:

Al_2O_3, BeO Al_2O_3, MgO Al_2O_3, ZnO

zu erinnern, um dieses klar zu erkennen.

Hiermit steht auch in bester Übereinstimmung, daß sich vom Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium zahlreiche Doppelhalogenide ableiten, daß solche aber beim Calcium, Strontium und Barium fast völlig fehlen, und daß gerade Magnesium und Zink, nicht aber Calcium, Strontium und Barium ausgesprochene Tendenz zur Bildung innerer Komplexsalze der Brenzcatechin- und Porphyrinreihe haben.

[1]) Vgl. hierzu vor allem Fr. Ephraim, Ber. 51, 644 (1918).

Fügen wir noch hinzu, daß in den Ammoniakaten der Halogenide MeX_2 Calcium, Strontium und Barium 8-zählig sind, Magnesium und Zink aber die 6-Zähligkeit bevorzugen,

$$[Ca(NH_3)_8]X_2 \qquad [Mg(NH_3)_6]X_2 \qquad [Zn(NH_3)_6]X_2$$

daß nur die Erdalkalimetalle tieffarbige Verbindungen mit Ammoniak geben, entsprechende Verbindungen aber beim Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium fehlen, so müssen wir unbedingt zu dem Schluß kommen, daß sich Beryllium und Magnesium in bezug auf die Größe der Koordinationszahlen, wie auch in bezug auf die Größe und Natur der Restaffinitäten in ganz überwiegendem Maße dem Zink und Cadmium anschließen[1]) und mit ihnen eine natürliche Elementenfamilie von einheitlich geschlossenem Charakter bilden.

Daß auch im sonstigen chemischen und physikalischen Verhalten enge Beziehungen zwischen Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium bestehen, erkennen wir z. B. daran, daß diese vier Elemente, im Gegensatz zum Calcium, Strontium und Barium, keine salzartigen Hydride geben, daß sich ihre Hydroxyde gegenüber denen der Calciumfamilie durch eine abnorm geringe Löslichkeit in Wasser auszeichnen, daß die Schmelzpunkte der Metalle vom Beryllium über Magnesium und Zink zum Quecksilber regelmäßig abfallen, daß Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium hexagonal, Calcium, Strontium und Barium aber kubisch krystallisieren usw.

Demgegenüber finden wir selbstverständlich auch Eigenschaften beim Beryllium und Magnesium, die sie mit Calcium, Strontium und Barium teilen. So geben sie ebenso leicht wie die letzteren Nitride der allgemeinen Formel Me_3N_2, die zwar auch beim Zink und Cadmium vorkommen, sich aber hier schwieriger bilden; auch in der Größe der Verbrennungswärmen stehen Beryllium und Magnesium den Calciumelementen näher als den Zinkelementen usw.

Keinen systematischen Wert möchte ich der Tatsache beimessen, daß Beryllium und Magnesium ebenso wie Calcium, Strontium und Barium, aber im Gegensatz zum Zink, Cadmium

---

[1]) Daß auch beim Magnesium und Calcium übereinstimmende Typen existieren (vgl. z. B. $MgCl_2, 6H_2O$ und $CaCl_2, 6H_2O$) widerspricht dieser Behauptung nicht.

und Quecksilber, zu den Leichtmetallen gehören; denn zwischen Bor und Aluminium einerseits und Gallium, Indium und Thallium andererseits findet man ebenfalls einen ganz erheblichen Sprung in der Dichte, trotzdem aber sind bisher stets Bor und Aluminium dem Gallium, Indium und Thallium zugeordnet worden.

Zusammenfassend können wir sagen, daß es am zweckmäßigsten erscheint, im langperiodischen System der Elemente Beryllium und Magnesium dem Zink und Cadmium zuzuordnen, da das koordinationstheoretische Verhalten dieser vier Elemente weitgehend übereinstimmt und auch sonst zahlreiche Parallelen existieren.

Versuchsteil [1])

a) Calciumsalze

1. Calcium-α-naphthalinsulfonat, $Ca(O.SO_2.C_{10}H_7\,\alpha)_2\,{}^1/_2H_2O$

Man versetzt eine Lösung von 1 Teil Natrium-α-naphthalinsulfonat in 15 Teilen Wasser mit einer konz. wäßrigen Lösung der berechneten Menge Bariumchlorid, filtriert das gebildete Barium-α-naphthalinsulfonat ab, krystallisiert es aus heißem Wasser um und versetzt seine heiße, wäßrige Lösung mit der berechneten Menge n/10-H_2SO_4. Dann filtriert man wieder ab, prüft die Lösung auf $\overset{++}{Ba}$- und $\overset{--}{SO_4}$-Ionen, gibt in der Wärme einen Überschuß an Calciumcarbonat hinzu, filtriert wiederum und engt das Filtrat zur Krystallisation ein. Schöne, farblose, in Wasser leicht lösliche Blättchen, die an der Luft getrocknet werden.

1,0082 g lufttrockenes Salz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,0184 g H_2O.

Ber. H_2O 1,94 Gef. H_2O 1,83

Das wasserfreie Salz nimmt bei gewöhnlicher Temperatur kein Ammoniak auf.

---

[1]) Die Angaben über Zink- und Cadmiumsalze sind vor kurzem im anderen Zusammenhang in der Z. f. anorg. u. allg. Chem. veröffentlicht worden.

2. Calcium-β-naphthalinsulfonat,

$Ca(O.SO_2.C_{10}H_7\,\beta)_2$, H_2O

Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der des Calciumsalzes der α-Reihe. Schöne, farblose, in Wasser lösliche Blättchen, die auf Ton an der Luft getrocknet werden.

1,0396 g Substanz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,0372 g H_2O. — 0,5430 g Subst.: 0,0646 g CaO.

Ber. Ca 8,48	H_2O 3,81
Gef. „ 8,50	„ 3,58

Das wasserfreie Salz gibt beim Überleiten von trockenem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur kein Ammoniakat.

3. Calcium-benzolsulfonat[1],

$Ca(O.SO_2.C_6H_5)_2$, H_2O

Zur Darstellung dieses Salzes setzt man das Bariumbenzolsulfonat mit Schwefelsäure um und neutralisiert die freie Benzolsulfonsäure mit Calciumcarbonat. Farblose, in Wasser leicht lösliche Blättchen, die an der Luft getrocknet werden.

0,4734 g Substanz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,0238 g H_2O.

Ber. H_2O 4,84 Gef. H_2O 5,03

Leitet man über das wasserfreie Salz bei gewöhnlicher Temperatur trockenes Ammoniak, so bildet sich ein Monoammoniakat.

1,7436 g Subst. nahmen 0,0878 g Ammoniak auf.

Ber. NH_3-Gehalt 4,58 Gef. NH_3-Gehalt 4,79

4. Calcium-p-toluolsulfonat[2],

$Ca(O.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$, $4H_2O$

Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der des Calciumsalzes der Benzolsulfonsäure. Farblose, in Wasser leicht lösliche Blättchen, die an der Luft getrocknet werden.

0,5546 g Substanz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,0864 g H_2O.

Ber. H_2O 15,87 Gef. H_2O 15,58

---

[1]) Vgl. auch Fr. Ephraim u. A. Pfister, Helv. 8, 231 (1925).

[2]) P. Claesson u. K. Wallin, Ber. 12, 1851 (1879).

Beim Überleiten von trockenem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur über das wasserfreie Salz entsteht ein Diammoniakat.

1,4142 g wasserfreies Salz nahmen 0,1306 g Ammoniak auf.

Ber. NH_3-Gehalt 8,18 Gef. NH_3-Gehalt 8,45

b) Strontiumsalze

1. Strontium-α-naphthalinsulfonat,

$Sr(O.SO_2.C_{10}H_7\alpha)_2, H_2O$

Man versetzt eine Lösung von 1 Teil Natrium-α-naphthalinsulfonat in 15 Teilen Wasser mit der berechneten Menge Strontiumchlorid, gelöst in wenig Wasser; es fällt dann ein farbloser Krystallbrei aus, der filtriert und aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Farblose Blättchen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

1,1946 g Substanz zeigten bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,0424 g H_2O.

Ber. H_2O 3,46 Gef. H_2O 3,55

Das wasserfreie Strontiumsalz addiert kein Ammoniak.

2. Strontiumsalz-β-naphthalinsulfonat[1]),

$Sr(O.SO_2.C_{10}H_7\beta)_2, H_2O$

Die Darstellung dieses Salzes entspricht der des Strontiumsalzes der α-Reihe. Farblose Blättchen, die in kaltem Wasser wenig löslich sind.

1,3258 g Substanz zeigten bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,0470 g H_2O.

Ber. H_2O 3,46 Gef. H_2O 3,54

Das wasserfreie Salz gibt beim Überleiten von Ammoniak kein Additionsprodukt.

3. Strontium-p-toluolsulfonat,

$Sr(O.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2, H_2O$

Man löst 8 g p-Toluol-sulfonsäure in 200 ccm Wasser, kocht mit einem Überschuß von Strontiumcarbonat, filtriert und

[1]) Vgl. auch Fr. Ephraim u. A. Pfister, Helv. VIII, 234 [1925].

dampft zur Krystallisation ein. Farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

1,2046 g Substanz zeigten bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,0496 g H_2O.

Ber. H_2O 4,02 Gef. H_2O 4,12

c) Bariumsalz

1. Barium-benzolsulfonat[1]),

$Ba(O.SO_2.C_6H_5)_2, H_2O$

Wird ganz entsprechend dem Strontiumsalz der p-Toluolsulfonsäure dargestellt. Farblose Blättchen.

0,4845 g Substanz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,0201 g H_2O.

Ber. H_2O 3,83 Gef. H_2O 4,15

Das wasserfreie Salz addiert bei gewöhnlicher Temperatur kein Ammoniak.

d) Mangansalz

1. Hexaquo-mangan-β-naphthalinsulfonat[2]),

$[Mu(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\beta)_2$

Man versetzt eine Lösung von 1 Teil Natrium-β-naphthalinsulfonat in 20 Teilen Wasser mit einer konz. wäßrigen Lösung der berechneten Menge Mangansulfat, filtriert den Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus heißem Wasser um. Farblose Blättchen, die in kaltem Wasser wenig, in heißem besser löslich sind.

1,0164 g Substanz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,1902 g H_2O.

Ber. H_2O 18,73 Gef. H_2O 18,72

Leitet man über das wasserfreie Mangansalz bei gewöhnlicher Temperatur trockenes Ammoniak, so bildet sich glatt das Hexammoniakat der Reihe.

1,5406 g wasserfreies Salz nahmen 0,3276 g NH_3 auf.

Ber. NH_3-Gehalt 17,86 Gef. NH_3-Gehalt 17,54

---

[1]) A. Freund, Ann. Chem. **120**, 80 (1891).

[2]) Vgl. auch Fr. Ephraim, Ber. **51**, 666 [1918].

e) Eisensalz

1. Hexaquo-eisen-2-β-naphthalinsulfonat[1]),

$[Fe(OH_2)_6](O.SO_7.C_{10}H_7\beta)_2$

Eine Lösung von 1 Teil Natrium-β-naphthalinsulfonat in 20 Teilen Wasser wird mit der berechneten Menge Ferroammonsulfat, gelöst in wenig Wasser, versetzt, der Niederschlag filtriert und aus heißem, ausgekochtem Wasser unter Durchleiten von Kohlendioxyd umkrystallisiert. Farblose Blättchen, die in kaltem Wasser wenig löslich sind; im trockenen Zustand ist das Salz bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit luftbeständig.

0,8086 g Substanz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,1526 g. — 0,5216 g Substanz: 0,0723 g Fe_2O_3.

Ber.	Fe 9,69	H_2O	18,69
Gef.	„ 9,70	„	18,87

f) Kobaltsalze.

1. Hexaquo-kobalt-α-naphthalinsulfonat[2]),

$[Co(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\alpha)_2$

Entsteht durch Umsatz des Natriumsalzes der Reihe in wäßriger Lösung mit Kobaltsulfat. Umkrystallisieren des Niederschlags aus heißem Wasser. Kleine, hellrosafarbene Blättchen, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. Trocknen auf Ton an der Luft.

1,0156 g Substanz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,1876 g H_2O.

Ber.	H_2O 18,50	Gef.	H_2O 18,47

Das wasserfreie Salz ist schwach bläulichrosa gefärbt.

2. Hexaquo-kobalt-β-naphthalinsulfonat[3]),

$[Co(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\beta)_2$

Die Darstellung dieses Salzes entspricht der des Kobaltsalzes der α-Reihe. Aus heißem Wasser umkrystallisiert: Kleine, schimmernde, hellrosafarbene Blättchen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

---

[1]) Vgl. auch Fr. Ephraim, Ber. **51**, 666 [1918].
[2]) Vgl. auch H. E. Fierz, Helv. III, 317 [1920].
[3]) Vgl. auch Fr. Ephraim, Ber. **51**, 665 [1918].

1,0398 g Substanz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,1940 g H_2O.

Ber. H_2O 18,60 Gef. H_2O 18,66

Das wasserfreie Salz ist schwach bläulichrosa gefärbt.

g) Berylliumsalze

1. Tetraquo-beryllium-α-naphthalinsulfonat,

$[Be(OH_2)_4](O.SO_2.C_{10}H_7\,\alpha)_2$

Man stellt zunächst aus dem Natriumsalz der α-Naphthalinsulfonsäure das Bariumsalz der Reihe dar, löst dieses in Wasser und versetzt die Lösung mit der berechneten Menge Berylliumsulfat. Man filtriert ab, prüft das Filtrat auf $\overset{++}{Ba}$- und $\overset{--}{SO_4}$-Ionen und dampft zur Krystallisation ein. Farblose, in Wasser äußerst leicht lösliche Krystalle, die aber nicht hygroskopisch sind.

0,3242, 0,5466 g Substanz gaben bei 140° einen Gewichtsverlust von 0,0473, 0,0779 g.[1])

— 4,570 mg Subst.: 8,120 mg CO_2, 1,82 mg H_2O. — 0,4887 g Subst.: 0,0275 g BeO (NH_3-Methode). — 0,4578 g Subst.: 0,0258 g BeO (Abrauchen mit H_2SO_4).

Ber. Be 1,84	C 48,48	H 4,48	H_2O 14,54	
Gef. „ 2,04, 2,04	„ 48,46	„ 4,46	„ 14,59, 14,25	

2. Tetrammin-beryllium-α-naphthalinsulfonat,

$[Be(NH_3)_4](O.SO_2.C_{10}H_7\,\alpha)_2$

1,0974 g wasserfreies Salz nahmen im trockenen Ammoniakstrom bei gewöhnlicher Temperatur 0,1808 g NH_3 auf.

0,8767 g wasserfreies Salz nahmen im Ammoniakstrom bei gewöhnlicher Temperatur 0,1588 g NH_3 auf; nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die Zunahme noch 0,1400 g.[2])

Ber. NH_3-Gehalt 13,85 Gef. NH_3-Gehalt 14,15, 13,77

3. Hexaquo-beryllium-β-naphthalinsulfonat,

$[Be(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\,\beta)_2$

Man setzt Barium-β-naphthalinsulfonat in wäßriger Aufschlämmung mit der berechneten Menge Berylliumsulfat um,

---

[1]) Diese Substanzprobe wurde durch langsames Verdunsten der wäßrigen Lösung bei Zimmertemperatur erhalten.

[2]) Vor dem Überleiten von Luft betrug bei diesem Präparat der NH_3-Gehalt etwa $4^1/_2$ Moleküle.

prüft das Filtrat auf $\overset{++}{Ba}$- und $\overset{--}{SO_4}$-Ionen und dampft bei Abwesenheit derselben zur Krystallisation ein. Kleine, farblose, in Wasser äußerst leicht lösliche Krystalle, die schon bei 150° zu schmelzen beginnen.

0,8880 g Subst. gaben beim Erhitzen auf 135° einen Gewichtsverlust von 0,1762 g H_2O. — 1,0064 g Subst. gaben beim Erhitzen auf 145° einen Gewichtsverlust von 0,2030 g H_2O. — 2,0000 g Subst.: 0,1012 g BeO. — 0,2026 g Subst.: 0,1760 g $BaSO_4$. — 4,597 mg Subst.: 7,480 mg CO_2, 2,10 mg H_2O.

Ber. Be 1,72	S 12,08	C 45,19	H 4,93	H_2O 20,34	
Gef. „ 1,83	„ 11,93	„ 44,38	„ 5,11	„ 19,84,	20,20

4. Tetrammin-beryllium-β-naphthalinsulfonat,

$$[Be(NH_3)_4](O.SO_2.C_{10}H_7\beta)_2$$

0,7081 g wasserfreies Beryllium - β - naphthalinsulfonat nahmen beim Überleiten von trockenem Ammoniak 0,1100 g NH_3 auf.

Ber. NH_3-Gehalt 13,85 Gef. NH_3-Gehalt 13,45

Nach dem Überleiten von trockener Luft bis zur Gewichtskonstanz betrug der NH_3-Gehalt noch 12,78 %.

0,9420 g wasserfreies Salz nahmen beim Überleiten von Ammoniak 0,1476 g NH_3 auf. Gef. 13,51 % NH_3-Gehalt.

5. Hexaquo-beryllium-benzolsulfonat,

$$[Be(OH_2)_6](O.SO_2.C_6H_5)_2$$

Man setzt das Bariumsalz der Benzolsulfonsäure in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Berylliumsulfat um und verfährt im übrigen wie bei den vorhergehenden Salzen. In Wasser äußerst leicht lösliche, hygroskopische Krystalle, die schon bei 60° zu schmelzen beginnen. Man trocknet zwischen Filtrierpapier.

0,4131 g Substanz verloren beim vorsichtigen Erhitzen, schließlich auf 160°, 0,1026 g H_2O.

2,7424 g Substanz gaben im Hochvakuum neben Phosphorpentoxyd beim Erhitzen von 50° aufwärts bis 95° einen Gewichtsverlust von 0,6802 g.

1,3324 g Subst.: 0,0854 g BeO.

Ber. Be 2,11	H_2O 25,08
Gef. „ 2,32	„ 24,84, 24,81

6. Tetrammin-beryllium-benzolsulfonat,

$[Be(NH_3)_4](O.SO_2.C_6H_5)_2$

2,0718 g wasserfreies Berylliumbenzolsulfonat nahmen beim Überleiten von trockenem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur 0,4500 g NH_3 auf.

Ber. NH_3-Gehalt 17,39 Gef. NH_3-Gehalt 17,84

7. Hexaquo-beryllium-toluolsulfonat,

$[Be(OH_2)_6](O.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$

Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der der übrigen Salze der Reihe. Farblose, in Wasser äußerst leicht lösliche Krystalle, die bei 110° zu schmelzen beginnen.

Probe I. 0,8347 g Subst. gaben beim Erhitzen bis 160° einen Gewichtsverlust von 0,1923 g. — 0,4992 g Subst.: 0,0293 g BeO.

Probe II. 1,7368 g Subst. gaben beim Erhitzen im Hochvakuum von 80° bis auf 100° einen Gewichtsverlust von 0,4024 g. — 0,6870 g Subst.: 0,0372 g BeO.

Ber. Be 1,98 H_2O 23,54
Gef. „ 2,12, 1,96 „ 23,02, 23,17

8. Tetrammin-beryllium-p-toluolsulfonat,

$[Be(NH_3)_4](O.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$

0,5748 g wasserfreies Beryllium-toluolsulfonat nahmen im trockenen Ammoniakstrom bei gewöhnlicher Temperatur 0,1151 g NH_3 auf.

1,3390 g wasserfreies Beryllium-toluolsulfonat nahmen im trockenen Ammoniakstrom bei gewöhnlicher Temperatur 0,2624 g NH_3 auf.

Ber. NH_3-Gehalt 16,24 Gef. NH_3-Gehalt 16,68, 16,39

h) Magnesiumsalze

1. Hexaquo-magnesium-α-naphthalinsulfonat,

$[Mg(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\ \alpha)_2$

Man fällt eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Reihe mit einer konz. wäßrigen Lösung von Magnesiumsulfat, filtriert den Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus heißem Wasser um. Farblose, kleine Blättchen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

0,2128 g Subst. zeigten im Vakuum neben Phosphorpentoxyd bei 120° einen Gewichtsverlust von 0,0407 g H_2O. — 0,6593 g Subst. zeigten im Vakuum bei 110° einen Gewichtsverlust von 0,1236 g H_2O. — 1,0978 g Subst. zeigten bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,2144 g H_2O.

Ber. H_2O 19,72 Gef. H_2O 19,59, 19,33, 19,53.

2. Hexammin-magnesium-α-naphthalinsulfonat,

$[Mg(NH_3)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\ \alpha)_2$

0,5095 g wasserfreies Magnesium - α - naphthalinsulfonat nahmen bei gewöhnlicher Temperatur im Ammoniakstrom 0,1153 g NH_3 auf.

0,8700 g wasserfreies Magnesium - α - naphthalinsulfonat nahmen bei gewöhnlicher Temperatur im Ammoniakstrom 0,1984 g NH_3 auf.

Ber. NH_3-Gehalt 18,89 Gef. NH_3-Gehalt 18,45, 18,57

3. Hexaquo-magnesium-β-naphthalinsulfonat[1]),

$[Mg(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\ \beta)_2$

Man setzt das Natriumsalz der Reihe in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Magnesiumsulfat um und krystallisiert den Niederschlag aus heißem Wasser um. Kleine, farblose, glänzende Blättchen, die in kaltem Wasser wenig löslich sind.

0,7898 g Subst. gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,1543 g H_2O. — 0,6191 g Subst.: 0,0461 g MgO.

Ber.	Mg 4,45	H_2O	19,77
Gef.	„ 4,49	„	19,54

4. Hexammin-magnesium-β-naphthalinsulfonat,

$[Mg(NH_3)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\ \beta)_2$

0,7614 g Substanz zeigten bei gewöhnlicher Temperatur eine Ammoniakaufnahme von 0,1778 g.

Ber. NH_3-Gehalt 18,89 Gef. NH_3-Gehalt 18,93

---

[1]) Fr. Ephraim u. A. Pfister, Helv. 8, 234 (1925); sie beschreiben ein Tetrahydrat.

5. Hexaquo-magnesium-benzolsulfonat,

$[Mg(OH_2)_6](O.SO_2.C_6H_5)_2$

Man setzt das Bariumsalz der Reihe in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Magnesiumsulfat um. Farblose, in Wasser gut lösliche Blättchen.

0,6008, 0,8705 g Subst. gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,1466, 0,2131 g H_2O.

Ber. H_2O 24,22 Gef. H_2O 24,48, 24,40

6. Hexammin-magnesium-benzolsulfonat,

$[Mg(NH_3)_6](O.SO_2.C_6H_5)_2$

0,6531 g wasserfreies Magnesiumbenzolsulfonat nahmen bei gewöhnlicher Temperatur im Ammoniakstrom 0,1927 g NH_3 auf.

1,2420 g wasserfreies Magnesiumbenzolsulfonat nahmen bei gewöhnlicher Temperatur im Ammoniakstrom 0,3726 g NH_3 auf.

Ber. NH_3-Gehalt 23,19 Gef. NH_3-Gehalt 22,78, 23,08

7. Hexaquo-magnesium-p-toluolsulfonat,

$[Mg(OH_2)_6](O.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$

Doppelter Umsatz des Bariumsalzes der Reihe mit der berechneten Menge Magnesiumsulfat in wäßriger Lösung. Farblose, in Wasser leicht lösliche Tafeln.

0,6308, 0,6991 g Subst. zeigten bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,1439, 0,1610 g H_2O.

Ber. H_2O 22,79 Gef. H_2O 22,81, 23,03

8. Hexammin-magnesium-p-toluolsulfonat,

$[Mg(NH_3)_6](O.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$

0,5341 g wasserfreies Magnesiumtoluolsulfonat nahmen bei gewöhnlicher Temperatur im Ammoniakstrom 0,1467 g NH_3 auf.

0,9476 g wasserfreies Magnesiumtoluolsulfonat nahmen bei gewöhnlicher Temperatur im Ammoniakstrom 0,2674 g NH_3 auf.

Ber. NH_3-Gehalt 21,80 Gef. NH_3-Gehalt 21,55, 22,01

Mitteilung aus dem Institut für organ. Chemie der Techn. Hochschule Dresden

Über aromatische Sulfofluoride

Von **Wilhelm Steinkopf**

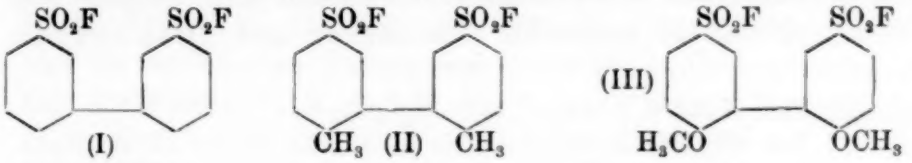
Experimentell mitbearbeitet von **Paul Jaeger**

II. Mitteilung[1])

(Eingegangen am 5. August 1930)

In der ersten Mitteilung konnte gezeigt werden, daß aromatische Sulfofluoride ganz allgemein gegen Wasser, Säuren und Ammoniak, sowie gegen aromatische Amine von auffallender Widerstandsfähigkeit sind, so daß man mit ihnen die verschiedensten Umsetzungen vornehmen kann, ohne daß der Sulfofluoridrest verseift wird.

Es hat sich ergeben, daß diese Widerstandsfähigkeit auch gegenüber Metallen wie Kupfer und Magnesium besteht, während natürlich mit Natrium in der Wärme lebhafte Umsetzung eintritt, die aber nicht zu definierten Produkten — etwa Disulfonen — geführt hat. Gegen Naturkupfer „C" sind Sulfofluoride selbst bei hohen Temperaturen wie 200—230° so indifferent, daß man auf Grund dieser Tatsache aus kernjodierten Sulfofluoriden nach Ullmann Disulfofluoride des Biphenyls und seiner Derivate herstellen kann. So wurde aus m-Jodbenzolsulfofluorid das 3,3′-Biphenyldisulfofluorid (I), aus 2-Jodtoluol-4-sulfofluorid das 2,2′-Dimethylbiphenyl-5,5′-disulfofluorid (II) und aus 2-Jod-anisol-4-sulfofluorid das 2,2′-Dimethoxybiphenyl-5,5′-disulfofluorid (III) erhalten.



[1]) 1. Mitteilung: W. Steinkopf, dies. Journ. (2) **117**, 1 (1927). — Darin befindet sich auf S. 12, Zeile 19 von oben ein sinnentstellender Druckfehler. Statt „Sulfonen" muß es „Sultonen" heißen.

Dabei macht sich der Einfluß der Methylgruppe, der aus anderen Beispielen bekannt ist, auch hier geltend. Denn während I bei 6 stündigem Erhitzen des Jodbenzolsulfofluorids mit Kupfer in einer Ausbeute von 54 % der Theorie erhalten wird, sinkt die Ausbeute bei II trotz 10 stündigen Erhitzens auf 41 %. Da nach F. Mayer[1]) mehrere Methylgruppen die Biphenylbildung völlig verhindern, sollte geprüft werden, ob beim Jodmesitylensulfofluorid die Reaktion ebenfalls versagt, oder ob hier die SO_2F-Gruppe den hindernden Einfluß der Methyle aufhebt. Das scheiterte indessen daran, daß Nitromesitylensulfofluorid mit zu schlechter Ausbeute zu Amidomesitylensulfofluorid, dem Ausgangsprodukt für den Jodkörper, reduziert werden konnte.

3,3'-Biphenyldisulfofluorid ließ sich mit Chlorsulfonsäure zum entsprechenden Disulfochlorid und dies mit Ammoniak zum Disulfamid umsetzen. Beide erwiesen sich durch die Schmelzpunkte als identisch mit dem Chlorid bzw. Amid, die G. Schultz und W. Kohlhaus[2]) aus der Grießschen Benzidindisulfonsäure durch Abbau erhaltenen Biphenyldisulfonsäure bekommen haben. Die Konstitution dieser Säure und damit der Benzidindisulfonsäure stützen jene Autoren auf die Tatsache der Umwandlung der Biphenyldisulfonsäure durch Kalischmelze in 3,3'-Dioxydiphenyl. Da aber Kalischmelzen zuweilen mit Umlagerungen verlaufen, ist die Identität des Schultz-Kohlhausschen Biphenyldisulfochlorids bzw. -amids mit unserem ein weiterer und einwandfreier Beweis für die Richtigkeit der von jenen gemachten Annahme.

Weiter ist untersucht worden, wie sich Sulfofluoride gegenüber Grignardkörpern verhalten. Über die Einwirkung von Sulfochloriden auf Magnesiumhalogenalkyle bzw. -aryle liegt nur eine Angabe von E. Wedekind und D. Schenk[3]) vor. Sie erhielten aus Alkylmagnesiumhaloiden und Benzol- bzw. Toluolsulfochlorid gemischte Thioäther und Disulfoxyde,

---

[1]) Ber. **44**, 2298 (1911).

[2]) Ber. **39**, 3341 (1906).

[3]) Ber. **54**, 1604 (1921). — In dieser Arbeit ist der Schmelzpunkt des Di-p-tolyldisulfoxyds zweimal mit 87—88° angegeben worden, während sich dafür in der Literatur sonst 76° bzw. 77,5° findet. Wir fanden ihn bei einer Kontrolle des Wedekindschen Versuchs zu 75,5—76°.

aus Arylmagnesiumhaloiden aber mit Benzolsulfochlorid Diphenylsulfoxyd neben Biphenyl und mit p-Toluolsulfochlorid p-Tolylphenylsulfoxyd neben p-Tolylphenylsulfon.

Aus Analogie mit den Carbonsäurechloriden nehmen Wedekind und Schenk folgenden Reaktionsverlauf an:

$$R.SO_2Cl + 3\,ClMgR' \longrightarrow R.S(R')_3(OMgCl_2)_2$$

$$+ MgCl_2 \xrightarrow{2\,H_2O} RS(R')_3.(OH)_2.$$

Dieses letztere hypothetische Zwischenprodukt, dessen Existenz sie als sehr unwahrscheinlich bezeichnen, soll dann in verschiedenster Weise in die Endprodukte zerfallen, wobei z. B. die Bildung von Sulfoxyd nach der Gleichung verlaufen soll:

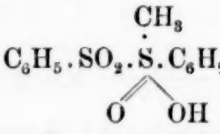
$$Ar.S(OH)_2(C_6H_5)_3 \longrightarrow Ar.SO.C_6H_5 + C_6H_5.C_6H_5 + H_2O.$$

Als Indizienbeweis führen sie die Bildung von Biphenyl in „abnorm groben Quantitäten“ an.

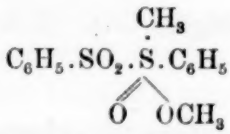
Die Einwirkung von Grignardlösungen auf Sulfofluoride führte im allgemeinen zu wesentlich anderen Resultaten. Am einfachsten und eindeutigsten verlief sie bei der Umsetzung von Benzolsulfofluorid mit Phenylmagnesiumbromid, wobei neben Biphenyl nur Diphenylsulfon entstand. Dabei betrug bei Verwendung von 35 g Brombenzol die Menge des Biphenyls nur 0,8 g. In einem von Herrn Dipl.-Ing. Hübner durchgeführten besonderen Versuch der Grignardierung von 70 g Brombenzol und nachfolgender Zersetzung mit Wasser wurden 2,1 g Biphenyl erhalten. Wedekind und Schenk geben bei der Reaktion zwischen Phenylmagnesiumbromid und Benzolsulfochlorid 1,5 g Biphenyl aus 70 g Brombenzol an. Das entspricht durchaus den oben angegebenen Mengen, so daß man nicht wohl von abnorm großen Quantitäten reden kann.

Aus Benzolsulfofluorid und Methylmagnesiumjodid entstand neben Phenylmethylsulfon ein Körper der empirischen Formel $C_{13}H_{14}O_4S_2$ vom Schmp. 123—124°. Er löst sich in verdünntem Natron und bildet ein isolierbares Kaliumsalz der Formel $C_{13}H_{13}O_4S_2K$, das durch Wasser leicht hydrolysiert wird; er ist also eine einbasische, schwache Säure. Aus dem Kaliumsalz erhält man mit Jodmethyl den entsprechenden Methylester. Der Körper selbst ist sehr beständig und hält Temperaturen bis 300° aus.

Man kann die Formel $C_{13}H_{14}O_4S_2$ auflösen in die eines Diphenyldisulfons, das ein Molekül Methan addiert enthält, und man kann sie der Entstehung des Körpers und seinen Eigenschaften nach nicht gut anders formulieren als nach IV. Dem Methylester käme dann Formel V zu.

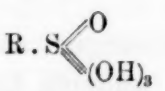


(IV)

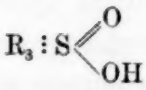


(V)

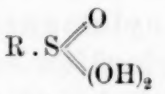
Für die Benennung muß man von der Tatsache ausgehen, daß in der Säure ebenso eine solche des 6-wertigen Schwefels vorliegt wie in den normalen Sulfonsäuren. Sie würde zu dem (hypothetischen) Hydrat der gewöhnlichen Sulfonsäuren etwa in dem gleichen Verhältnis stehen wie eine sekundäre Arsinsäure zu einer primären:



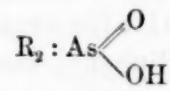
Hydrat der Sulfonsäure



Typus der neuen Säure



prim. Arsinsäure

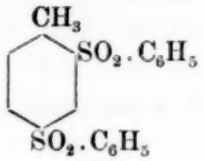


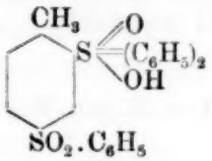
sek. Arsinsäure

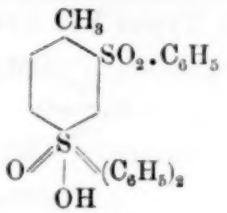
Es scheint daher richtig, auch diese neuen Säuren als Sulfonsäuren — und zwar wären es „tertiäre“ Sulfonsäuren — zu bezeichnen, so daß der vorliegende Körper als Methylphenyl-[phenylsulfonyl]-sulfonsäure zu benennen wäre.

Schließlich entstand aus Toluol-2,4-disulfofluorid und Phenylmagnesiumbromid in anscheinend etwa gleichen Mengen 2,4-Di-[phenylsulfon]-toluol (VI) und ein Körper von der Formel $C_{25}H_{22}O_4S_2$. Auch dieser Körper ist eine Säure, und zwar eine noch schwächere als die oben erwähnte. Verdünntes Natron löst ihn nicht, wohl aber tritt bei Zugabe von wenig Alkohol unter intensiver Gelbfärbung schon in der Kälte Lösung ein, aus der Salzsäure die Säure wieder ausfällt. Sie schmilzt unter Gasentwicklung und scheint dabei sowie beim Umkrystallisieren unter besonderen Bedingungen, die wegen der Schwierigkeit der Isolierung der reinen Säure noch nicht festgelegt werden konnten, in das Di-[phenylsulfon]-

toluol überzugehen. Nach Eigenschaften und Zusammensetzung kann ihr nur Formel VII oder VIII zukommen.


(VI)

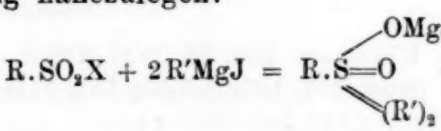

(VII)


(VIII)

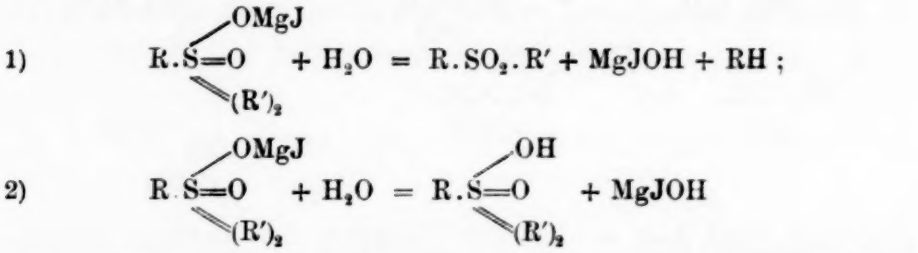
Demnach liegt hier ein zweiter Vertreter der tertiären Sulfonsäuren vor, den man als Tolyl-[2- oder 4-phenylsulfon]-4- oder 2-diphenylsulfonsäure bezeichnen kann.

Wir haben also in diesen beiden tertiären Sulfonsäuren Vertreter einer neuen Körperklasse von sehr verschiedener Beständigkeit. Vielleicht liegt in der außerdem bei beiden Körpern vorhandenen SO_2-Gruppe ein Grund dafür, daß sie überhaupt existenzfähig sind. Wenigstens sind solche Säuren ohne gleichzeitige Anwesenheit einer Sulfongruppe bisher nicht erhalten worden. Auch die gelbe Farbe der alkalischen Lösung der Säure VII bzw. VIII ließe sich vielleicht durch die Annahme erklären, daß die SO_2-Gruppe koordinativ an der Bindung des Salzes beteiligt ist. Jedenfalls scheinen hier besonders glückliche Umstände zusammengekommen zu sein, um Zwischenprodukte der Einwirkung von Sulfofluoriden auf Grignardkörper zu erhalten, die sonst nicht zu fassen sind. Wie weit dabei das Fluor des Sulfofluorids eine Rolle spielt, ist noch nicht zu entscheiden. Tatsächlich erhält man aus Methylmagnesiumjodid und Benzolsulfochlorid den Körper IV nicht.

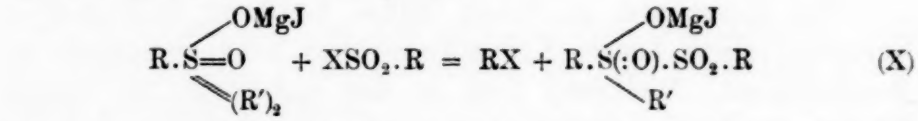
Die oben erwähnte Annahme von Wedekind und Schenk einer Säure der Form $RS(R')_3(OH)_2$ als Zwischenprodukt bei der Einwirkung von Grignardkörpern auf Sulfochloride beruht lediglich auf Hypothese. Die Bildung der tertiären Sulfonsäuren, die offenbar zumeist so unbeständig sind, daß man sie nicht isolieren kann, scheint eine andere, und zwar folgende Formulierung nahezulegen:


(IX)

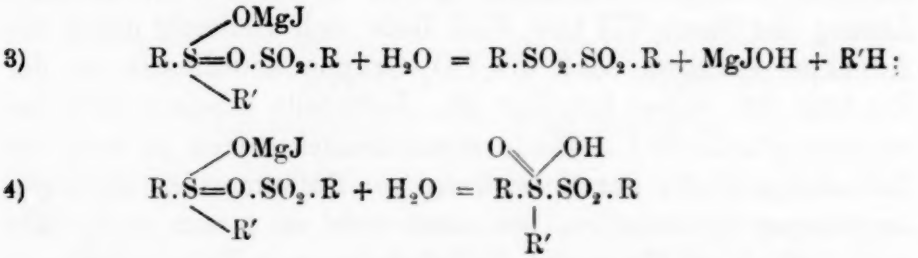
Produkt IX kann sich nach zweierlei Richtungen zersetzen, wobei nach 1) das Sulfon, nach 2) die tertiäre Sulfonsäure vom Typus VII bzw. VIII entsteht:



Andererseits kann Produkt IX mit weiterem Sulfohalogenid unter Bildung von X reagieren,



das ganz analog dem Fall 1) und 2) sich entweder nach 3) zu einem Disulfon, oder nach 4) zu einer tertiären Sulfonsäure vom Typus IV mit Wasser umsetzt:



Die von Wedekind und Schenk beobachtete Bildung von Sulfoxyden, Disulfoxyden und Thioäthern könnte einer lediglich reduzierenden Wirkung der Grignardkörper zuzuschreiben sein. Solche Reduktionswirkungen sind schon mehrfach beobachtet worden, so bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Chinone[1]) und von Propyl- bzw. Isopropylmagnesiumjodid auf Trialkylacetophenone.[2]) Wir haben inzwischen gefunden, daß bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Benzolsulfochlorid diese Reduktion auch zum Diphenyldisulfid[3]) führen kann. Daß diese Reduktion bei Sulfofluoriden

[1]) Bamberger u. Blangey, Ber. **36**, 1625 (1903).
[2]) Lucas, Compt. rend. **150**, 1058 (1910); **152**, 1771 (1911).
[3]) Versuche von Herrn Dipl.-Ing. Hübner.

im Gegensatz zu den Chloriden nicht eintritt, ist begreiflich, da die Fluoride ja selbst gegen starke Reduktionsmittel wie Zinn und Salzsäure beständig sind.

Wir sind damit beschäftigt, nicht nur die Einwirkung von Grignardkörpern auf Sulfofluoride weiter zu verfolgen, sondern auch die auf Sulfochloride eingehend und systematisch zu untersuchen.

Weiter haben wir versucht, den Arsinsäurerest in Sulfofluoride einzuführen. Nach der Bartschen Methode der Einwirkung von Natriumarsenit auf Diazoniumsalze war das nicht möglich, weil diese alkalische Medien verlangt und Sulfofluoride dagegen besonders in der Wärme recht empfindlich sind. Dagegen gelang es nach dem von uns etwas modifizierten Verfahren von E. Scheller[1]), wonach die betreffende Aminoverbindung in einem organischen Lösungsmittel bei Gegenwart von Arsentrichlorid diazotiert und dann mit Kupferchlorür katalytisch zersetzt wird, aus 3-Amidobenzolsulfofluorid das Phenylarsinsäure-3-sulfofluorid, $3\text{-}SO_2F.C_6H_4.AsO(OH)_2$, und aus demselben Ausgangsstoff mit Phenyldichlorarsin das Diphenylarsinsäure-3-sulfofluorid, $3\text{-}SO_2F.C_6H_4.As(O).OH.C_6H_5$, zu erhalten. Diese Säuren lassen sich in der üblichen Weise mit schwefliger Säure und Jod in salzsaurer Lösung zu den entsprechenden Arsindichloriden reduzieren, ohne daß der SO_2F-Rest angegriffen wird. Das Phenylarsindichlorid-3-sulfofluorid ließ sich mit Ammoniak zum Phenylarsinsäure-3-sulfamid und mit wasserfreiem Aluminiumchlorid zum entsprechenden Sulfochlorid umsetzen, eine Reaktion, die merkwürdigerweise beim Diphenylarsinchlorid-3-sulfofluorid nicht gelang. Es scheint dabei völlige Zersetzung eingetreten zu sein.

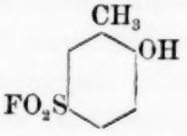
Bei der Gelegenheit haben wir auch die Darstellung des p-Amidobenzolsulfofluorids aus Anilin und Fluorsulfonsäure, allerdings vergeblich, versucht. Daß aus Anilin und Fluorsulfonsäure in Chloroform Phenylsulfaminsäure entsteht, ist bekannt.[2]) Bei 100° ohne Lösungsmittel erhielten wir nur schmierige Massen.

---

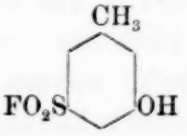
[1]) F.P. 624028; Chem. Zentralbl. **1927**, II, 2229.

[2]) W. Traube, D.R.P. 317668; Chem. Zentralbl. **1920**, II, 491.

In der ersten Mitteilung sind u. a. die Sulfofluoride des Phenols und der drei Kresole beschrieben worden. Für die aus o- und m-Kresol erhaltenen wurde damals die Stellung der SO_2F-Gruppe offen gelassen, weil ein bündiger Beweis dafür fehlte. Da aber erfahrungsgemäß Fluorsulfonierung stets zu den analogen Produkten führt wie Sulfonierung mit Schwefelsäure, und da aus o-Kresol durch Sulfonierung 2-Oxy-1-methylbenzol-5-sulfonsäure und aus m-Kresol 3-Oxy-1-methylbenzol-6-sulfonsäure entsteht, darf man wohl dem Sulfofluorid des o-Kresols die Formel XI und dem des m-Kresols Formel XII mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit zusprechen.

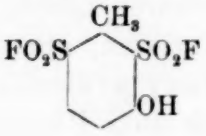


(XI)

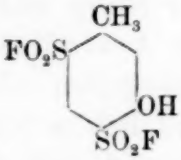


(XII)

Wir haben versucht, Kresoldisulfofluoride durch Behandeln der Monosulfofluoride mit Fluorsulfonsäure bei höherer Temperatur darzustellen. Dabei konnten wir ein solches aus m-Kresol in der Tat erhalten, dem wir Formel XIII oder XIV zuerteilen, da aus m-Kresol durch Sulfonierung die beiden entsprechenden Disulfonsäuren erhalten werden.[1])



(XIII)

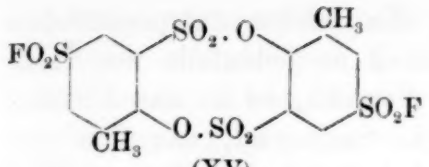


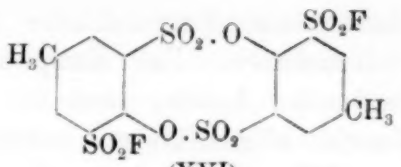
(XIV)

Aus o- und p-Kresolsulfofluorid entstanden aber die erwarteten Kresoldisulfofluoride wohl nur intermediär; sie gingen durch zweimaligen Austritt von Fluorwasserstoff aus je zwei Molekülen in die entsprechenden Sulfonyliddisulfofluoride über. Unter Berücksichtigung der Disulfonsäuren, die aus o- und p-Kresol durch Sulfonierung entstehen, und in der berechtigten Annahme, daß o-Sulfonylidbildung leichter als solche in m-Stellung eintritt, geben wir den Körpern die Formeln XV und XVI.

---

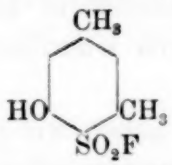
[1]) J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg, Monatsh. **46**, 290 (1925). Diese Autoren halten für das m-Kresoldisulfochlorid die der Formel XIV entsprechende für die wahrscheinlichere; ihre Formeln der Sulfonylidisulfochloride des o- und p-Kresols sind den unseren analog.

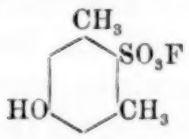

(XV)


(XVI)

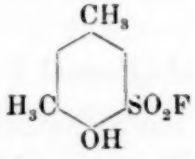
Die Verhältnisse liegen also bezüglich der Einwirkung von Chlor- und Fluorsulfonsäure auf Phenol und die Kresole folgendermaßen: Chlorsulfonsäure[1]) gibt bei Zimmertemperatur stets Disulfochloride der Phenole, bei höherer Temperatur aus den Kresolen stets Disulfochloride der Sulfonylide, aus Phenol dessen Trisulfochlorid. Fluorsulfonsäure gibt bei Zimmertemperatur stets Monosulfofluoride der Phenole, bei höherer Temperatur aus Phenol[2]) und m-Kresol Disulfofluoride der Sulfonylide. Schon Pollak und Gebauer-Fülnegg haben in Erwägung gezogen, daß die Bildung der Sulfonylide durch Chlorsulfonsäure an die Anwesenheit der Methylgruppen gebunden sein bzw. durch sie ermöglicht werden kann. Dies bestätigt sich für die Sulfofluoride, nur daß, wie das Beispiel des m-Kresols zeigt, auch die Stellung der Methyle insofern eine Rolle spielt, als die Sulfonylidbildung durch m-Stellung des Methyls zum Hydroxyl gegenüber der o- und p-Stellung erschwert wird.

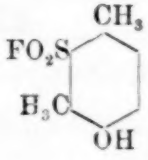
Wir haben dann zwei Xylenole mit Fluorsulfonsäure zur Reaktion gebracht. Aus 1,3,5-Xylenol erhielten wir ein festes Sulfofluorid, dem Formel XVII oder XVIII zukommen muß. 2,4-Dimethylphenol gab ein flüssiges Monosulfofluorid.


(XVII)


(XVIII)

Es ist ungewiß, ob in ihm ein einheitlicher Körper oder ein Gemisch von XIX und XX vorliegt. Aus dem Xylenol ent-

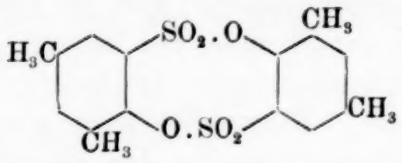

(XIX)


(XX)

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 70.

[2]) Dies. Journ. [2] **117**, 62 (1927).

stehen mit Schwefelsäure auch die beiden entsprechenden Sulfonsäuren. Zur Hauptsache muß es jedenfalls aus XIX bestanden haben, denn bei dem Versuch, es in das Disulfofluorid überzuführen, entstand ein Sulfonylid, das sich nur aus XIX gebildet haben kann, und dem daher die Formel XXI zukommen muß. Hier zeigt sich übrigens der Einfluß der o- und p-ständigen Methyle bei der Sulfonylidbildung besonders



(XXI)

deutlich. Sie verläuft hier so viel rascher als die weitere Fluorsulfonierung, daß letztere überhaupt nicht mehr eintritt.

Auch ein Halogenphenol, das o-Chlorphenol, haben wir fluorsulfoniert. Ob das o-Chlorphenolsulfofluorid als 2-Chlorphenol-6- oder 2-Chlorphenol-4-sulfofluorid anzusprechen ist, wurde noch nicht entschieden.

Schließlich wurde noch die Einwirkung von carbonsauren Salzen auf Benzolsulfofluorid untersucht. Sulfochloride[1]) geben mit fettsauren Salzen je nach den Bedingungen Carbonsäurechloride oder Anhydride. Benzoesaures Natrium gibt bei 200—250° Benzoesäureanhydrid. Benzolsulfofluorid wirkt dagegen auf Natriumacetat bei 200—210° nicht ein. Mit benzoesaurem Natrium bildet es bei 240° ein Gemisch von rund 33% Benzoesäureanhydrid und 67% Benzoylfluorid, das aber vom überschüssigen Sulfofluorid kaum zu trennen ist und nur am Geruch und durch Überführung in Benzanilid nachgewiesen wurde.

Herrn Privatdozenten Dr. M. Boëtius haben wir für sehr viele Mikroanalysen wieder herzlichst zu danken.

Die Versuche

3,3'-Biphenyldisulfofluorid (Formel I)

10 g m-Jodbenzolsulfofluorid wurden mit 5 g Naturkupfer „C" 6 Stunden im Ölbade auf 200—230° (Badtemperatur) erhitzt.

[1]) D.R.P. 123052.

Die Masse erstarrte beim Erkalten. Sie wurde gepulvert und mit Äther ausgekocht. Nach dem Behandeln des Äthers mit Tierkohle und Abdestillieren blieb ein fast weißer Körper, der zur Entfernung geringer öliger Teile mit etwas tiefsiedendem Benzin gewaschen wurde. Ausbeute 3 g = 54% der Theorie. Schmp. 130°, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 133—134° steigt. Glänzende Blättchen.

4,269 mg Subst.: 7,050 mg CO_2, 1,040 mg H_2O. — 5,738 mg Subst.: 8,384 mg $BaSO_4$.

$C_{12}H_8O_4F_2S_2$	Ber. C 45,28	H 2,52	S 20,12
	Gef. „ 45,04	„ 2,73	„ 20,06

Der Körper ist leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Benzol sowie in heißem Alkohol und Benzin (Sd. 100—110°) und nicht leicht löslich in Äther.

3,3'-Biphenyldisulfochlorid entsteht durch Lösen des Fluorids in der 8 fachen Menge Chlorsulfonsäure, 24 stündiges Stehenlassen, Gießen auf Eis und Umkrystallisieren des filtrierten und auf Ton getrockneten Körpers aus Benzin (Sdp. 100—110°). Nadeln vom Schmp. 127—128,5°. Angegeben 127,5—128,5°.[1])

4,735 mg Subst.: 3,815 mg AgCl.

$C_{12}H_8O_4Cl_2S_2$	Ber. Cl 20,23	Gef. Cl 19,92

Das 3,3'-Biphenyldisulfamid wurde aus dem Chlorid nach der Angabe der Literatur[1]) erhalten. Schmp. 280—283°, angegeben 285°.

3,350 mg Subst.: 0,260 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{12}H_{12}O_4N_2S_2$	Ber. N 8,97	Gef. N 8,80

2-Jodtoluol-4-sulfofluorid

20 g 2-Amidotoluol-4-sulfofluorid in 33 g konz. Schwefelsäure und 185 ccm Wasser heiß gelöst, die Lösung unter Schütteln schnell abgekühlt und den Krystallbrei mit 8 g Natriumnitrit in 35 ccm Wasser diazotiert. Dann unter Kühlung 55 g Jodkalium in 120 ccm Wasser hinzugefügt. Nach $^3/_4$ stündigem Stehen ausgeschiedenen Körper abfiltriert, in Äther gelöst, die Lösung mit schwefliger Säure möglichst entfärbt,

[1]) G. Schultz u. W. Kohlhaus, a. a. O.

mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Die beim Verjagen des Äthers hinterbleibenden, rötlichgelben Krystalle wurden nochmals in Äther mit Tierkohle behandelt, dann in Benzin (Sdp. 30—50°) bei Zimmertemperatur gelöst, woraus sie durch Kühlung mit Eis–Kochsalz in gelblichen Nadeln ausfielen. Im reinsten Zustand ist der Körper weiß. Schmp. 35—36°.

4,837 mg Subst.: 3,780 mg AgJ.

$C_7H_6O_2FJS$ Ber. J 42,30 Gef. J 42,24

Der Körper ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

2,2′-Dimethylbiphenyl-5,5′-disulfofluorid (Formel II)

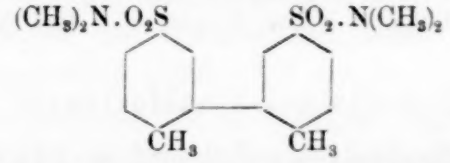
5 g 2-Jodtoluol-4-sulfofluorid und 2,6 g Naturkupfer 10 Stunden auf 220°. Aufarbeitung wie oben. Rohausbeute 1,2 g = 41% der Theorie. Aus Alkohol lange, feine Nadeln vom Schmp. 146—147°.

4,388 mg Subst.: 7,755 mg CO_2, 1,435 mg H_2O.

$C_{14}H_{12}O_4F_2S_2$ Ber. C 48,55 H 3,47
Gef. „ 48,20 „ 3,66

Die Löslichkeitsverhältnisse sind etwa dieselben wie beim Biphenyldisulfofluorid; Äther und Benzol scheinen etwas leichter zu lösen.

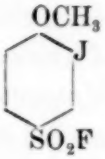
Dimethylamid der 2,2′-Dimethylbiphenyl-5,5′-disulfonsäure,



Zu einer heißen Lösung von 0,4 g 2,2′-Dimethylbiphenyl-5,5′-disulfofluorid in 10 ccm Alkohol wurden 5 ccm 33 prozent. Dimethylaminlösung gegeben und $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Mit etwa dem gleichen Volumen Wasser versetzt, Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus viel Toluol umkrystallisiert. Schmp. 244—247°.

3,549 mg Subst.: 0,213 ccm N (21°, 746,5 mm).

$C_{18}H_{24}O_4N_2S_2$ Ber. N 7,07 Gef. N 6,84

2-Jodanisol-4-sulfofluorid, 

4,3 g 2-Amidoanisol-4-sulfofluorid in 8 g konz. Schwefelsäure und 50 ccm Wasser wie beim Jodtoluolsulfofluorid mit 6,5 g Natriumnitrit in 8 ccm Wasser diazotiert und 10 g Jodkalium in 15 ccm Wasser zugegeben. Die rotbraune Schmiere auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erwärmt, das entstandene Öl in Äther mit schwefliger Säure möglichst entfärbt, die Lösung gewaschen, getrocknet und Äther verjagt. Das restierende Öl erstarrt bald. Es wurde mehrfach aus einer Lösung in tiefsiedendem Benzin mit Eis–Kochsalz ausgefroren. Fast weiße Krystalle. Schmp. 58 bis 58,5°. Ausbeute 1,6 g.

4,883 mg Subst.: 3,623 mg AgJ.

$C_7H_6O_3FJS$ Ber. J 40,19 Gef. J 40,11

In Alkohol leicht, in Benzin ziemlich leicht, in Äther, Acton und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich.

2,2′-Dimethoxy-5,5′-biphenyldisulfofluorid (Formel III)

1 g 2-Jodanisol-4-sulfofluorid und 1 g Naturkupfer 10 Stdn, auf 220°. Mit Äther ausgekocht, Äther verjagt, Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 205—206°.

3,818 mg Subst.: 6,210 mg CO_2, 1,150 mg H_2O.

$C_{14}H_{12}O_6F_2S_2$	Ber. C 44,26	H 3,17
	Gef. „ 44,36	„ 3,37

Amidomesitylensulfofluorid

9 g Nitromesitylensulfofluorid[1]), 16 g Zinnspäne und 80 ccm konz. Salzsäure werden unter gutem Rühren erst auf 45°, dann auf 55° erwärmt. Nach Verbrauch des Zinns wird der weiße Körper abfiltriert, in viel Wasser suspendiert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherverdampfrückstand wird zur

[1]) Bei der Darstellung des Mononitromesitylensulfofluorids, dies Journ. (2) **117**, 43 (1927), muß man Nitriersäure aus 1 Gew.-Teil HNO_3 (1,4) und 1,5 Gew.-Teilen H_2SO_4 verwenden. Rauchende HNO_4 führt zum Dinitrokörper.

Trennung von nicht reduziertem Nitrokörper (5,5 g) in trocknem Äther mit Chlorwasserstoff behandelt, das ausfallende Chlorhydrat mit Wasser hydrolysiert, die Base filtriert und getrocknet. Ausbeute nur 1,1 g. Zur Reinigung nochmals in Äther gelöst, von wenig Ungelöstem filtriert und den Verdampfrückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nädelchen vom Schmp. 62°.

2,905 mg Subst.: 0,169 ccm N (21°, 744 mm).

$C_9H_{12}O_2NFS$ Ber. N 6,46 Gef. N 6,61

Reduktion bei 60° ließ zwar allen Nitrokörper in Reaktion treten, gab aber eine noch schlechtere Ausbeute am Amin.

Dinitromesitylensulfofluorid

In 160 g Nitriersäure (aus 3 Gew.-Teilen rauchender Salpetersäure und 4 Gew.-Teilen Schwefelsäure) wurden bei 20—25° 24 g Mesitylensulfofluorid unter Rühren allmählich eingetragen. Während des Nitrierens scheidet sich der Nitrokörper in weißen Krystallen ab. Er wird auf einer Glasfritte abgenutscht, der Rest aus dem Filtrat mit Wasser ausgefällt. Ausbeute quantitativ. Der Schmp. 157—158° ändert sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht. Feine weiße Nadeln.

0,1010 g Subst.: 8,2 ccm N (18°, 756 mm).

$C_9H_9O_6N_2FS$ Ber. N 9,57 Gef. N 9,50

Der Körper ist leicht löslich in Aceton und Benzol, ziemlich löslich in Äther, schwer in kaltem, leicht bzw. ziemlich leicht in heißem Benzin und Alkohol und unlöslich in Wasser.

Diamidomesitylensulfofluorid

5 g Dinitromesitylensulfofluorid, 12 g Zinnspäne und 45 ccm konz. Salzsäure werden bei 45—55° kräftig turbiniert. Nach $^1/_2$ Stunde werden noch 20 ccm Salzsäure zugegeben. Nach Verbrauch allen Zinns wird nach dem Erkalten abfiltriert, Ätherlösliches ausgezogen, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Durch schwaches Alkalischmachen unter guter Kühlung wird der Diamidokörper ausgefällt. Ausbeute 1,3 g vom Schmp. 142—143°, vorher Sintern. Der Schmelzpunkt ändert sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 100—110°) nicht.

3,321 mg Subst.: 0,352 ccm N (20,5°, 735 mm).

$C_9H_{13}O_2N_2FS$ Ber. N 12,07 Gef. N 11,91

Leicht löslich in Aceton, in der Hitze in Alkohol sehr leicht, in Benzin schwer und in Wasser sehr schwer löslich.

Benzolsulfofluorid und Methylmagnesiumjodid

Zu einer Grignardlösung aus 75 g Jodmethyl, 12,6 g Magnesium und 200 ccm Äther wurden 20 g Benzolsulfofluorid in 100 ccm Äther gegeben. Nach einiger Zeit setzte langsame Reaktion ein, die sich bis zum Sieden des Äthers steigerte, doch nie so heftig wurde, daß gekühlt werden mußte. Bildung einer unteren dunklen und einer oberen hellen Schicht. Zum Schluß $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt, dann über Nacht stehen gelassen.

Die Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure verlief anfangs sehr stürmisch (Kühlen!). Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen. Beim Einengen und Kühlen fielen 5,5 g weißer Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 121,5—122,5° schmolzen. Sie erweisen sich als Methylphenyl-[phenylsulfonyl]-sulfonsäure (Formel IV).

4,646 mg Subst.: 8,928 mg CO_2, 1,740 mg H_2O. — 7,851 mg Subst.: 12,313 mg $BaSO_4$.

$C_{13}H_{14}O_4S_2$	Ber. C 52,35	H 4,70	S 21,47
	Gef. „ 52,41	„ 4,19	„ 21,53

Der Körper ist noch bei 260—300° beständig. $^1/_2$ Stde. auf diese Temperatur erhitzt, bildet er beim Erkalten eine zähe Masse, die beim Verreiben mit Äther fest wird und den ursprünglichen Schmelzpunkt zeigt. Er ist leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Essigester, schwer in kaltem, leicht bzw. ziemlich leicht in heißem Alkohol, Benzol und Benzin, und fast unlöslich in Wasser.

In sehr verdünnter Natronlauge ist er löslich. Schwefelsäure fällt die Säure in noch reinerem Zustand vom Schmelzpunkt 123—124° wieder aus. Aus verdünnter, heißer, alkoholischer Lösung fällt methylalkoholisches Kali das Kaliumsalz in glänzenden Blättchen, das nach dem Abfiltrieren mit Alkohol gewaschen wurde.

4,966 mg Subst.: 1,308 mg K_2SO_4.

$C_{13}H_{13}O_4S_2K$ Ber. K 11,61 K 11,83

Das Salz wird durch kaltes Wasser zur Säure hydrolysiert ohne sich zu lösen. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer dunklen Flüssigkeit und zersetzt sich dann plötzlich unter Bildung eines ätherlöslichen Öles, das im Geruch an Diphenylmethan erinnert.

Das ätherische Filtrat der Sulfonsäure hinterließ nach dem Verjagen des Äthers ein Öl, das nach einiger Zeit völlig erstarrte. Ausbeute 7,4 g; Schmelzpunkt bei etwa 60—70°. Durch mehrfaches fraktioniertes Krystallisieren aus Wasser wurde daraus schließlich Methylphenylsulfon vom Schmelzpunkt 87—88° erhalten.

5,728 mg Subst.: 8,470 mg $BaSO_4$.

$C_7H_8O_2S$ Ber. S 20,51 Gef. S 20,30

Das Sulfon kam beim Krystallisieren bald in Platten, bald in zum Teil federförmig verzweigten Nadeln heraus. Als ein Gemisch von relativ wenig Nadeln und viel Platten umkrystallisiert und mit Nadeln geimpft wurde, resultierten nur Nadeln. Als diese wieder gelöst und mit Platten geimpft wurden, kamen trotzdem wieder Nadeln, aber von ganz gleichmäßig rauhreifartigem Aussehen.

Methylphenyl-[phenylsulfonyl]-sulfonsäuremethylester (Formel V)

Das Kaliumsalz der Säure wurde mit überschüssigem Jodmethyl 20 Stunden verschlossen stehen gelassen. Von Ungelöstem wurde abfiltriert und im Filtrat mit Benzin der Ester gefällt. Er wurde in ziemlich viel kaltem Benzol gelöst, mit Tierkohle behandelt, wieder mit Benzin ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Sehr schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 102—103°.

4,892 mg Subst.: 9,715 mg CO_2, 2,095 mg H_2O.

$C_{14}H_{14}O_4S_2$	Ber. C 53,85	H 5,13
	Gef. „ 54,16	„ 4,79

Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Benzol, schwer in Äther und kaltem Alkohol, in dem er in der Wärme leicht löslich ist, sehr wenig löslich in heißem Wasser und nicht löslich in Benzin.

Benzolsulfofluorid und Phenylmagnesiumbromid

Zu einer Grignardlösung aus 35 g Brombenzol, 5 g Magnesium und 100 ccm Äther wurde eine Lösung von 11 g Benzolsulfofluorid in 50 ccm Äther auf einmal gegeben. Unter Erwärmung des Äthers bis zum Sieden (zeitweise Kühlung) trat Reaktion unter Bildung von zwei Schichten ein. Zum Schluß wurde einige Zeit zum Sieden erhitzt, dann über Nacht stehen gelassen. Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure trat erst bei schwachem Erwärmen, dann aber spontan ein, so daß anfangs gekühlt werden mußte. Zum Schluß wurde wieder erwärmt. Unter weiterer Zugabe von Äther wurde durchgeschüttelt und die Schichten getrennt.

Der Äther schied, besonders beim Einengen, weiße Krystalle aus. Es blieb ein braungelbes Öl. Krystalle und Öl wurden getrennt mit Wasserdampf destilliert. Dabei gingen im ganzen 0,8 g Biphenyl vom Schmp. 70° (Mischschmelzpunkt mit reinem Biphenyl 70—72°) über. Nicht flüchtig waren im ganzen 7,4 g vom Schmp. 120—124°, der durch Umkrystallisieren auf 126—127° stieg. Mischschmelzpunkt mit Diphenylsulfon 127—128°.

0,2094 g Subst.: 0,5092 g CO_2, 0,0870 g H_2O.

$C_{12}H_{10}O_2S$	Ber. C 66,05	H 4,59
	Gef. „ 66,33	„ 4,65

Toluol-2,4-disulfofluorid und Phenylmagnesiumbromid

Zu einer Grignardlösung aus 35 g Brombenzol, 5 g Magnesium und 100 ccm Äther wurden in verschiedenen Portionen 8 g Disulfofluorid in 40 ccm Benzol gegeben. Lebhafte Reaktion unter Selbsterwärmung bis zum Sieden und Rotbraunfärbung. Zum Schluß wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, über Nacht stehen gelassen. Braune, teils krystalline Masse.

Die Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure verlief unter Erwärmung bis zum Sieden, doch nicht sehr stürmisch. Aus der gelben Benzol–Ätherlösung fiel beim Stehen ein weißer Körper aus. Der Abdampfungsrückstand der Mutterlauge wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei wenig überging. Aus dem

Destillationsrückstand wurden durch Lösen in Äther und teilweises Einengen weitere Krystalle erhalten. Gesamtausbeute 5,8 g.

Durch fraktioniertes Krystallisieren aus Alkohol konnten daraus sehr mühsam kleine, glänzende Prismen erhalten werden, die schließlich bei 192—192,5° schmolzen. Daneben entstanden einmal derbe, lange, glänzende Nadeln, die mechanisch ausgelesen wurden und sich bei 124—125° unter Gasentwicklung zersetzten. Sie sollten durch nochmaliges Umkrystallisieren völlig gereinigt werden. Dabei resultierte aber wieder ein Gemisch, so daß es den Anschein hat, als ob die Nadeln sich in den höher schmelzenden Körper umwandelten.

Indessen gelang es bei einem zweiten analogen Versuch, aus einer alkoholischen Mutterlauge des Gemisches durch Ausfrieren bei −40° den tiefer schmelzenden Körper in kleinen Nadeln zu fassen, die dann, ohne sie zu erwärmen, in wenig Aceton gelöst und mit tiefsiedendem Benzin ausgefällt wurden. Sie zersetzten sich nach vorherigem Sintern bei 125—126° unter Gasentwicklung. Ausbeute gering.

Der Körper vom Schmp. 192° erwies sich als 2,4-Di-[phenylsulfon]-toluol (Formel VI).

4,615 mg Subst.: 10,360 mg CO_2, 1,847 mg H_2O. — 4,950 mg Subst.: 6,365 mg $BaSO_4$.

$C_{19}H_{16}O_4S_2$	Ber.	C 61,29	H 4,30	S 17,20
	Gef.	„ 61,22	„ 4,48	„ 17,66

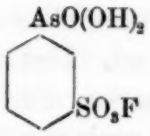
Der Körper vom Zersetzungspunkt 125—126° war der Analyse nach Tolyl-[2- oder 4-phenylsulfon]-4 oder 2-diphenylsulfonsäure (Formel VII oder VIII).

3,730 mg Subst.: 9,062 mg CO_2, 1,795 mg H_2O. — 5,295 mg Subst.: 5,303 mg $BaSO_4$.

$C_{25}H_{22}O_4S_2$	Ber.	C 66,67	H 4,89	S 14,22
	Gef.	„ 66,26	„ 5,39	„ 13,75

Bei der Schwierigkeit einer völligen Reinigung ist die Übereinstimmung der Analysen mit der Theorie befriedigend.

Der Körper ist eine Säure. Verdünntes wäßriges Natron löst ihn zwar nicht; bei Zugabe von Alkohol tritt aber unter intensiver Gelbfärbung schon in der Kälte Lösung ein. Zugabe von Wasser entfärbt, offenbar unter Hydrolyse. Salzsäure fällt die Säure unverändert wieder aus.

Phenylarsinsäure-3-sulfofluorid, 

17,5 g 3-Amidobenzolsulfofluorid werden in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 10 g konz. Schwefelsäure und 28 g Arsentrichlorid bei 5—10° langsam mit 7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotiert. Nach Zusatz von wenig Kupferchlorür erfolgt beim Erwärmen sehr rasch Stickstoffentwicklung. Der Alkohol wird mit Wasserdampf abgeblasen und die beim Erkalten ausfallende Säure aus Wasser umkrystallisiert. Für die Weiterverarbeitung ist das meist nicht nötig, da das Rohprodukt schon sehr rein ist. Weiße Nadeln vom Schmp. 160°.

0,2040 g Subst. verbrauchten 14,4 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

$C_6H_6O_5FSAs$ Ber. As 26,40 Gef. As 26,50

Wasser löst kalt wenig, heiß ziemlich leicht. Alkohol und Aceton lösen leicht.

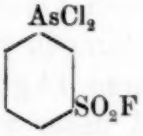
Phenylarsinsäure-3-sulfamid

3 g Phenylarsinsäure-3-sulfofluorid wurden mit überschüssigem flüssigem Ammoniak 24 Stunden im Autoklaven stehen gelassen. Das reinweiße Pulver wurde in wenig Wasser gelöst und mit Überschuß von verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Allmählich fielen 1,3 g weißer Krystalle, die aus Wasser umkrystallisiert wurden. Bei 300° noch nicht geschmolzen.

3,467 mg Subst.: 3,286 mg CO_2, 0,927 mg H_2O. — 4,800 mg Subst.: 0,206 ccm N (22°, 752 mm).

$C_6H_8O_5NSAs$	Ber. C 25,61	H 2,87	N 4,98
	Gef. „ 25,85	„ 2,99	„ 4,91

In Wasser leicht, in kaltem Alkohol sehr wenig, in heißem ziemlich löslich, in Essigester und Dioxan unlöslich.

Phenylarsindichlorid-3-sulfofluorid, 

32 g Phenylarsinsäure-3-sulfofluorid werden in konz. Salzsäure gelöst, worin die Säure leicht löslich ist, und bei Gegen-

wart von etwas Jod durch Einleiten von schwefliger Säure reduziert. Das erhaltene Öl wird in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, Lösungsmittel verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Siedepunkt 183—184° bei 10 mm. Hellgelbes Öl, das beim Erkalten erstarrt. Schmp. 42°. Ausbeute 27 g = 78,5 % d. Th.

0,2043 g Subst.: 0,1901 g AgCl. — 0,1980 g Subst.: 0,1535 g $BaSO_4$. — 0,2140 g Subst. verbrauchten 14,05 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

$C_6H_4O_2FCl_2SAs$	Ber. Cl 23,25	S 10,52	As 24,59
	Gef. „ 23,02	„ 10,65	„ 24,61

Der Körper ist in Alkohol und Benzol leicht löslich.

Phenyldichlorarsin-3-sulfochlorid

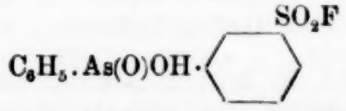
5 g des Sulfofluorids werden in 20 g Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 5 g gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid kurz auf 50° erwärmt, auf Eis gegossen, mit etwas konz. Salzsäure versetzt, in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, dieser getrocknet und nach Verjagen des Lösungsmittels der Rückstand im Vakuum, bei größeren Mengen besser im Hochvakuum destilliert. Sdp. 200—205° bei 10 mm. Erstarrt beim Erkalten. Schmp. 61—62,5°.

0,1998 g Subst.: 0,2703 g AgCl. — 0,2256 g Subst. verbrauchten 14,2 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

$C_6H_4O_2Cl_3SAs$	Ber. Cl 33,10	As 23,33
	Gef. „ 33,47	„ 23,60

Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Diphenylarsinsäure-3-sulfofluorid,



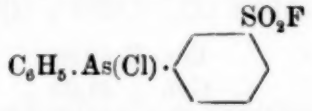
35 g Amidobenzol-3-sulfofluorid werden in 300 ccm absolutem Alkohol mit 20 g konz. Schwefelsäure und 50 g Phenyldichlorarsin versetzt, und bei 5—10° werden unter lebhaftem Rühren 14 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser zugegeben. Dann wird unter weiterem Rühren bis auf 60° erwärmt, wobei von Zeit zu Zeit kleine Mengen von Kupferchlorür zugefügt werden. Nach der üblichen Zersetzung wird mit 2 Liter Wasser ver-

setzt und ein Teil des Alkohols mit Dampf abgeblasen, zweckmäßig nicht aller, da die Säure in reinem Wasser sehr schwer löslich ist. Die Lösung wird filtriert und unlöslicher, schmieriger Rückstand zweimal mit je etwa $^3/_4$ Liter Wasser ausgekocht. Beim Erkalten fällt die Säure in schönen Krystallen aus. Ausbeute 24 g = 34,8% der Theorie. Diese Ausbeute wurde nur bei Verwendung völlig jodfreien Phenyldichlorarsins erhalten. Spuren Jod, die von der Darstellung im Phenyldichlorarsin enthalten sein können, setzten die Ausbeute auf etwa 6 g herab. Schmelzpunkt der reinen Säure 150—152°.

0,2032 g Subst. verbrauchten 12,0 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

$C_{12}H_{10}O_4FSAs$ Ber. As 21,80 Gef. As 22,14

Diphenylchlorarsin-3-sulfofluorid,



Die Reduktion des Diphenylarsinsäuresulfofluorids in Salzsäure mit schwefliger Säure und Jod erfolgt nur beim Erhitzen. Aufarbeitung wie beim Phenylarsindichloridsulfofluorid. Bei der Hochvakuumdestillation geht der Hauptanteil bei 168—179° über. Ausbeute aus 44 g Säure 36 g = 81% der Theorie. Der Körper erstarrt nicht.

0,2545 g Subst.: 0,1075 g AgCl. — 0,1174 g Subst.: 0,0724 g $BaSO_4$. — 0,1643 g Subst. verbrauchten 9,5 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

$C_{12}H_9O_2FClSAs$	Ber. Cl 10,23	S 9,25	As 21,64
	Gef. „ 10,45	„ 8,47	„ 21,67

Der S-Gehalt wurde auch bei weiteren Analysen nicht höher gefunden; es scheint hier eine besondere Schwierigkeit des Aufschließens vorzuliegen, wie sie auch in anderen Fällen schon beobachtet worden ist. Der Körper ist in Methylalkohol und Benzol leicht löslich.

2,2′-[Dimethyl]-phenylen-o-sulfonylid-4,4′-disulfofluorid (Formel XV)

15 g o-Kresolsulfofluorid in 80 g Fluorsulfonsäure unter Rühren 2—$2^1/_2$ Stunden auf 80—90°. Aufarbeiten durch Gießen

auf Eis und Auskochen mit Benzol gibt Körper vom Zersetzungspunkt oberhalb 240°. Ausbeute 3 g = 15% der Theorie.

0,1914 g Subst.: 0,2330 g CO_2, 0,0373 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_{10}F_2S_4$	Ber. C 33,33	H 2,00
	Gef. „ 33,20	„ 2,18

Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

m-Kresoldisulfofluorid (Formel XIII oder XIV)

Aus 62 g m-Kresolsulfofluorid und 200 g Fluorsulfonsäure 2 Stunden bei 80—90°. Bei der üblichen Aufarbeitung der entstandenen schwarzen Masse erhält man das Disulfofluorid, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 100—110°) bei 125—126,5° schmilzt.

0,2389 g Subst.: 0,2716 g CO_2, 0,0519 g H_2O.

$C_7H_6O_5F_2S_2$	Ber. C 30,88	H 2,21
	Gef. „ 31,00	„ 2,43

In Wasser und Benzin schwer, in Schwefelkohlenstoff kaum, in den anderen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Eisenchlorid gibt rötliche Färbung.

Das Ammonsalz entsteht aus der ätherischen Lösung des Fluorids mit trockenem Ammoniak in Form weißer Nadeln vom Schmp. 163—165°.

0,2062 g Subst.: 9,0 ccm N (22°, 751 mm).

$C_7H_9O_5NF_2S_2$	Ber. N 4,85	Gef. N 4,98

m-Kresoldisulfamid

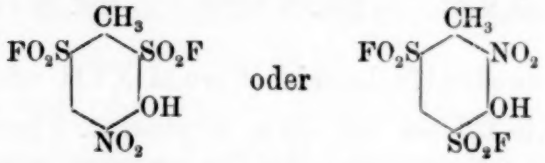
Aus dem Disulfofluorid und flüssigem Ammoniak 3 Tage bei Zimmertemperatur. Lösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäure. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser weiße Krystalle vom Schmp. 244—245,5°.

0,2336 g Subst.: 21,8 ccm N (21°, 750 mm).

$C_7H_{10}O_5N_2S_2$	Ber. N 10,69	Gef. N 10,48

Unlöslich in Äther, Benzin und Benzol, löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und Aceton.

Nitro-m-kresoldisulfofluorid,



4 g m-Kresoldisulfofluorid werden mit 15 ccm konz. Salpetersäure etwa 10 Minuten gekocht, wobei das Disulfofluorid in Lösung geht. Wasser scheidet ein zu einem gelben Körper erstarrendes Öl ab, das aus Benzin oder Tetrachlorkohlenstoff in hellgelben Krystallen herauskommt. Schmp. 99—100°.

0,2792 g Subst.: 11,25 ccm N (20°, 741,5 mm).

$C_7H_5O_7NF_2S_2$ Ber. N 4,42 Gef. N 4,49

Außer in Benzin und Tetrachlorkohlenstoff, in denen es nur in der Wärme gut löslich ist, löst es sich in den üblichen Lösungsmitteln gut.

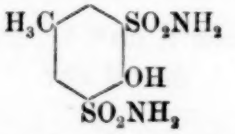
4,4′-[Dimethyl]-phenylen-o-sulfonylid-6,6′-disulfofluorid (Formel XVI)

50 g 4-Oxy-1-methylbenzol-3-sulfofluorid werden zu 200 g Fluorsulfonsäure gegeben und im Wasserbade 2 Stunden unter Rühren auf 80—90° erhitzt. Zersetzung mit Eis fällt braune, krystalline Masse, unlöslich in fast allen Lösungsmitteln. Nach dem Auskochen mit Benzol 43 g = 65% der Theorie. Zersetzungspunkt 260—265°. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,2387 g Subst.: 0,2899 g CO_2, 0,0475 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_{10}F_2S_4$ Ber. C 33,33 H 2,00
Gef. „ 33,13 „ 2,23

4-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfamid,



2 g des Sulfonylids mit überschüssigem, flüssigem Ammoniak 3 Tage bei Zimmertemperatur belassen. Behandlung mit Wasser und Salzsäure gibt weiße Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 219,5—220,5° schmelzen. Ausbeute 0,8 g.

0,1257 g Subst.: 11,8 ccm N (22°, 755 mm).

$C_7H_{10}O_5N_2S_2$ Ber. N 10,53 Gef. N 10,56

1,3,5-Xylenolsulfofluorid (Formel XVII oder XVIII)

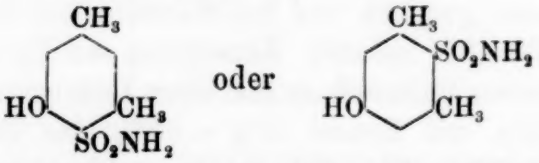
20 g 1,3,5-Xylenol mit 40 g 80prozent. Fluorsulfonsäure 6 Stunden bei 0° gerührt. Mit Eis zersetzt, mit Äther ausgezogen und schmierigen Ätherverdampfrückstand mit Petroläther mehrfach gewaschen. Dadurch entstanden 3,2 g rotbrauner Krystalle, die man auch durch Fällen der Ätherlösung mit Petroläther erhalten kann. Durch Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 100—110°) werden sie weiß. Fluorhaltig. Schmp. 107—108°.

0,2076 g Subst.: 0,3586 g CO_2, 0,0833 g H_2O.

$C_8H_9O_3FS$ Ber. C 47,06 H 4,41
Gef. „ 47,11 „ 4,52

In den meisten Lösungsmitteln in der Kälte, in Benzin und Tetrachlorkohlenstoff nur in der Wärme leicht löslich. Schwefelkohlenstoff löst sehr schwər.

1,3,5-Xylenolsulfamid,



In üblicher Weise aus dem Fluorid und überschüssigem, flüssigem Ammoniak mehrere Tage bei Zimmertemperatur. Nadeln neben einer dicken, hellbraunen Schmiere. Die Nadeln ergaben durch Lösen in Wasser, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus Wasser das Sulfamid vom Schmp. 161 bis 162°.

0,1410 g Subst.: 8,8 ccm N (24°, 751 mm).

$C_8H_{11}O_3NS$ Ber. N 6,97 Gef. N 7,09

2,4-Dimethylphenolsulfofluorid

Aus 50 g 2,4-Dimethylphenol und 100 g Fluorsulfonsäure in 2 Stunden bei 0—4°. Bei der Eiszersetzung entstanden neben geringen Mengen einer äther- und wasserunlöslichen Verbindung (Sulfonylid) 37 g eines dicken, braunschwarzen Öls,

das nicht zum Krystallisieren zu bringen war, auch nicht, nachdem es im Hochvakuum (Sdp. 71—73°) destilliert war. Ausbeute an reiner Substanz 16 g.

0,2796 g Subst.: 0,4814 g CO_2, 0,1162 g H_2O.

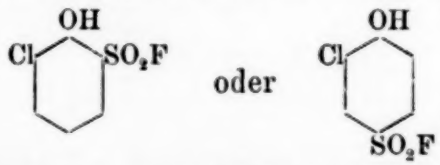
$C_8H_9O_3FS$	Ber. C 47,06	H 4,41
	Gef. „ 46,96	„ 4,65

Bei dem Versuch, daraus das Disulfofluorid zu gewinnen, entstanden beim Arbeiten mit reiner Fluorsulfonsäure bei 70° nur Schmieren, die nicht zu reinigen waren. Bei Anwendung einer etwa 40prozent. Fluorsulfonsäure und vierstündigem Behandeln bei 45° wurde statt des Disulfofluorids eine ziemliche Menge eines wasser- und ätherunlöslichen Produktes erhalten, das nach dem Waschen mit Wasser und Auskochen mit Ligroin und Benzol als hellbraunes, feinkrystallines 4,6,4′,6′-[Tetramethyl]-phenylen-o-sulfonylid vom Zersetzungspunkt 243 bis 245° zurückblieb.

0,2187 g Subst.: 0,4204 g CO_2, 0,0892 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_6S_2$	Ber. C 52,17	H 4,35
	Gef. „ 52,43	„ 4,56

2-Chlorphenolsulfofluorid,



20 g o-Chlorphenol zu 80 g Fluorsulfonsäure gegeben und 36 Stunden bei 20—25° gerührt. Zersetzung mit Eis liefert dunkle Krystalle neben einem Öl. Durch Reinigen mit Tierkohle in Äther und Umkrystallisieren aus Benzin erhält man aus beiden weiße, lange Nadeln vom Schmp. 83—84°. Ausbeute 10,2 g = 30% der Theorie.

0,2708 g Subst.: 0,3399 g CO_2, 0,0537 g H_2O.

$C_6H_4O_3FClS$	Ber. C 34,26	H 1,96
	Gef. „ 34,23	„ 2,22

Löst sich schwer in kaltem, ziemlich in heißem Wasser und Benzin, leicht in Essigester, sehr leicht in Äther, Aceton und Benzol.

Benzolsulfofluorid und benzoesaures Natrium

10 g getrocknetes und gut gepulvertes Natriumbenzoat und 13 g Benzolsulfofluorid wurden 16 Stunden im Rohr auf 240° erhitzt. Das stark stechend riechende Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, vom Ungelösten filtriert und das Filtrat mit überschüssigem Anilin versetzt. Es fallen 9,4 g, die mit Wasser digeriert werden. Dann bleiben 6,8 g Benzanilid vom Schmp. 158°. Wären diese nur aus Benzoylfluorid entstanden, so hätten 3,9 g Anilinhydrofluorid in Lösung gehen müssen. Es waren nur 2,6 g wasserlöslich. Unter Vernachlässigung der geringen Löslichkeit des Benzanilids sind demnach 66,67% desselben aus Benzoylsulfofluorid und 33,33% aus Benzoesäureanhydrid entstanden.